Ueber aliphatische Nitroso- und Nitrocarbonsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Hedwig Dieterle
aus Stuttgart

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen
Druck von H. Laupp jr
1913.

Von der Fakultät angenommen am 16. Nov. 1912

Referent: Prof. Dr. Wislicenus.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0121

Vorliegende Untersuchungen wurden im Laboratorium für allgemeine Chemie der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart auf Veranlassung und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. J. Schmidt

ausgeführt. Ihm, meinem hochverehrten Lehrer, für alle auf meine wissenschaftliche Ausbildung verwandte Mühe und insbesondere für seine Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit an dieser Stelle herzlichen Dank auszusprechen, ist mir ein Bedürfnis.

Zugleich danke ich dem Vorstand des Stuttgarter Laboratoriums,

Herrn Professor Dr. C. v. Hell

für sein Interesse am Fortgang meiner Studien und sein Wohlwollen, mit dem er mir das Studium an der Hochschule erleichterte.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Theoretischer Teil	1
Experimenteller Teil	15
I. Ueber den Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester	15—24
Zur Darstellung des Esters	15
Polymerisation, Depolymerisation und Isomerisation des Esters	15
Darstellung von Oximino-bernsteinsäure-diäthylester aus Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester	18
Ueber die Verseifung des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters	19
II. Ueber den n-Propyl-nitroso-essigsäure-äthylester	22—36
Darstellung des Esters	22
Eigenschaften des Esters	23
n-Propyl-isonitroso-essigsäure-äthylester	26
Reduktion des n-Propyl-nitroso-essigsäure-äthylesters zu α-Amino-valeriansäure-äthylester	27
Oxydation des n-Propyl-nitroso-essigsäure-äthylesters zu α-Nitro-valeriansäure-äthylester	28
Einwirkung starker Kalilauge auf α-Nitro-valeriansäure-äthylester	29
Reduktion des α-Nitro-valeriansäure-äthylesters zu α-Amino-valeriansäure-äthylester	31
Ueberführung des Propyl-nitro- in Propyl-nitroso-essigester	33
Anhang: Ueber das Kaliumsalz der Butyl-nitro-essigsäure und über die α-Oximino-n-capronsäure	35
III. Ueber den Methyl-nitroso-essigsäure-äthylester, insbesondere seine Darstellung aus dem Methyl-formyl-essigsäure-äthylester	37—48
Die Darstellung des Methyl-formyl-essigesters	37
Nitrosierung des Methyl-formyl-essigesters	38
Umlagerung des Methyl-nitroso-essigesters beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur	40
Umlagerung des Methyl-nitroso-essigesters durch Wasser, Natriumbicarbonatlösung, Natronlauge und Benzol	42

Seite

Darstellung des α-Isonitroso-(Oximino-)propionsäure-äthylesters aus dem Nitroso-methyl-essigsäure-äthylester 46
Benzoylderivat des α-Oximino-propionsäure-äthylesters 47

IV. Ueber Einwirkung von nitrosen Gasen auf den Formyl-phenyl-essigester . . . . . 48—50
Isonitroso-nitrophenyl-essigsäure-äthylester 48
Benzoylderivat des Isonitroso-nitrophenyl-essigesters . 50

V. Versuche zur Nitrosierung des Diacetessigesters . . . 50—52

VI. Einwirkung von nitrosen Gasen auf den Monobenzoyl- und den Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester . . . . 52—57
Einwirkung auf den Monobenzoylester 52
Einwirkung auf den Dibenzoylester 57

VII. Einwirkung von nitrosen Gasen auf Methyl-benzoyl-essigester . . . . . 57—59

VIII. Versuche, die vorstehend beschriebenen Nitrosoverbindungen zu chemischen Umsetzungen zu verwenden . . 59—63
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aethyl-nitroso-essigester 59
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethyl-nitroso-essigester 60
Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Aethyl-nitroso-essigester 62

Theoretischer Teil.

Vor kurzem sind von J. Schmidt und Widmann[1]) die ersten Vertreter von aliphatischen, wahren Nitroso-Carbonsäureestern mit der Gruppe $=HC-NO$ beschrieben worden, und zwar:

Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester,
Acetyl-nitroso-bernsteinsäure-diäthylester,
α-Nitroso-propionsäure-äthylester,
α-Nitroso-buttersäure-äthylester,
α-Nitroso-capronsäure-äthylester.

Bei der Darstellung aller dieser Verbindungen waren J. Schmidt und Widmann von den entsprechenden α-acetylsubstituierten, gesättigten, aliphatischen Carbonsäureestern ausgegangen und hatten durch Behandeln der Ester mit den Gasen, die sich beim Erwärmen von arseniger Säure mit konzentrierter Salpetersäure bilden, die Acetyl- durch die Nitrosogruppe verdrängt. Auf Grund ihrer Erfahrungen gelangten J. Schmidt und Widmann zu dem folgenden Satz über eine allgemeine Bildungsweise von wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Carbonsäureester (l. c.):

»Die Einwirkung von nitrosen Gasen, wie sie beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entstehen, auf acetylsubstituierte, gesättigte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe, führt bei Abwesenheit von Lösungsmitteln unter Verdrängung der Acetyl- durch die $-N=O$-Gruppe zu wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Carbonsäureester.«

Im Anschluß an diese Untersuchungen habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Schmidt zunächst studiert, ob sich diese Synthese verallgemeinern und auf andere acylsubstituierte, aliphatische, gesättigte Carbonsäureester über-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 497. (1909); 42. 1886. (1909.)

tragen läßt. Ferner wurden von mir die Polymerie- und Isomerieerscheinungen, sowie das chemische Verhalten der Nitrosocarbonsäureester einem eingehenden Studium unterzogen.

Wie nämlich Schmidt und Widmann beobachtet haben, sind die Nitroso-carbonsäureester verhältnismäßig wenig beständig; schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher durch Schütteln mit Wasser und verdünntem Alkali verlieren die Oele ihre charakteristische, azurblaue Farbe und gehen in nahezu farblose oder gelbe Oele über. Diese Entfärbung beruht, wie schon Schmidt und Widmann nachwiesen, teils auf Isomerisation, teils auf Polymerisation: d. h. die blauen Nitroso-carbonsäureester gehen entweder in die isomere Isonitroso-(Oximino)-Verbindung oder in eine auffallenderweise flüssige, dimolekulare Form über. Schmidt und Widmann konnten das letztere durch kryoskopische Messungen exakt nachweisen. Die nähere Untersuchung dieser interessanten Isomerie- und Polymerieverhältnisse war der zweite Zweck dieser Arbeit.

I. Verallgemeinerung der Methode zur Darstellung von Nitroso-carbonsäureestern.

Zur Untersuchung der Frage, ob außer acetylsubstituierten auch andere acylsubstituierte Carbonsäureester zu dieser Synthese zu verwenden sind, wurden formyl- und benzoylsubstituierte, aliphatische Carbonsäureester in der von Schmidt und Widmann angegebenen Weise der Einwirkung von nitrosen Gasen unterworfen. In beiden Fällen konnte die Formyl- resp. Benzoylgruppe abgespalten und durch die Nitrosogruppe ersetzt werden. Die Methode ist demnach einer allgemeinen Anwendung fähig und der von Schmidt und Widmann ausgesprochene, oben zitierte Satz läßt sich demnach dahin erweitern:

»Die Einwirkung von nitrosen Gasen, wie sie beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entstehen, auf acylsubstituierte, gesättigte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe führt bei Abwesenheit von Lösungsmitteln unter Verdrängung der Acylgruppe

$$-C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}, \quad -(CH_3)CO, \quad -(C_6H_5)CO$$

durch die Gruppe $-N=O$ zu wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Carbonsäureester.«

Die Reaktion läßt sich demnach durch das allgemeine Schema wiedergeben

$$R-CH(R')-CO_2C_2H_5 \longrightarrow R-CH(NO)-CO_2C_2H_5,$$

wo R einen beliebigen Alkylrest, R' einen Acylrest (HCO, CH_3CO, C_6H_5CO) bedeutet.

Bei diesen Untersuchungen konnte eine gewisse Gesetzmäßigkeit festgestellt werden in bezug auf die Leichtigkeit, mit der sich die eben angeführten Acylreste abspalten lassen:

1. Die Abspaltung der Formylgruppe gelingt spielend; mit dem Einleiten der ersten Blase von Stickoxyden in den Formyl-methyl-essigester tritt die blaue Färbung auf, die bei weiterem Einleiten an Intensität stetig zunimmt; mit dem Auftreten überschüssiger Stickoxyde ist die Reaktion so gut wie beendet. Auch etwas rasches Einleiten oder weniger sorgfältige Kühlung stört den gewünschten Verlauf der Reaktion nicht. Die aus dem Formyl-methyl-essigester erhaltene Nitrosoverbindung ist reiner als die aus den anderen acylsubstituierten Estern; es liegt das daran, daß der leicht bewegliche Formylrest resp. die aus ihm bei der Reaktion gebildeten Zersetzungsprodukte durch Absaugen und Stehen im Exsikkator leichter und vollständiger entfernt werden können als die aus der Acetylgruppe gebildeten Zersetzungsprodukte. Deshalb ist auch der aus dem Formyl-methyl-essigester dargestellte Nitroso-methyl-essigester haltbarer als die aus acetyl- und benzoylsubstituierten Estern dargestellten Nitrosoverbindungen.

Den α-Nitroso-propionsäure-äthylester z. B. kann man auf zweierlei Weise gewinnen: entweder nach Schmidt und Widmann[1]) aus dem Methyl-acet-essigester unter Abspaltung der Acetylgruppe oder aus dem von W. Wislicenus darge-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 1891. (1909.)

stellten Methyl-formyl-essigester. Die Nitrosierung des letzteren gelingt leichter als die des ersteren, und das aus ihm gewonnene Präparat zeichnet sich durch größere Reinheit aus: Seine Farbe ist eine viel intensivere und sein Brechungsexponent höher als bei dem aus dem Methyl-acet-essigester gewonnenen Nitroso-methyl-essigester; vor allem aber geht seine größere Reinheit aus seiner größeren Beständigkeit und seinem Verhalten bei der Umlagerung zur Isonitroso-verbindung hervor. Der aus dem Acetessigester gewonnene Nitrosoester hält sich im Maximum einen Tag (= 24 Stunden) mit unveränderter blauer Farbe, der aus dem Formylester gewonnene dagegen hält sich ohne wahrnehmbare Veränderung 2—3 Tage. Läßt man beide Ester längere Zeit (2—3 Wochen) im Vacuumexsikkator stehen, so gehen beide in den α-Oximino-propionsäure-äthylester über. Aber in einem Fall erhält man ihn als ein gelbes Oel, aus dem sich nur wenige Kristalle des festen α-Oximino-propionsäure-äthylesters ausscheiden; im zweiten Fall dagegen erhält man ihn nahezu quantitativ als eine weiße Kristallmasse.

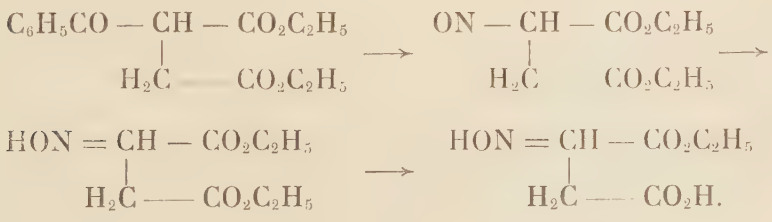
Trotz dieser Vorzüge sind für die Darstellung größerer Mengen der Nitroso-carbonsäureester, wenn es sich nicht um die Gewinnung eines möglichst reinen Präparates handelt, die acetylsubstituierten Ester den formylsubstituierten vorzuziehen; die formylsubstituierten sind bisher nur spärlich bekannt und die bekannten nur in geringer Ausbeute zu erhalten, während substituierte Acetessigester in großer Menge bekannt und leicht zugänglich sind.

2. Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt noch verhältnismäßig leicht; immerhin reagieren diese Ester nicht so rasch wie die formylsubstituierten; die eingeleiteten Stickoxyde lösen sich zum großen Teil mit grüner Farbe im Ester und setzen sich allmählich mit ihm um, so daß erst nach längerem Stehen die tiefblaue Farbe der Nitrosoverbindung zutage tritt. Die Nitrosierung muß vorsichtiger ausgeführt werden als bei den formylsubstituierten Estern; sehr langsames Einleiten und sorgfältige Kühlung sind, wie Schmidt und Widmann (l. c.) ausdrücklich betonen, unbedingt nötig, wenn der Ester nicht zugrunde gehen soll. Daß endlich die Reinheit der aus acetylsubstituierten Estern

gewonnenen Verbindungen eine geringere ist als diejenige der aus formylsubstituierten Carbonsäureestern gewonnenen wurde schon in Nr. 1 eingehend dargelegt.

3. Die Abspaltung der Benzoylgruppe gelingt nur schwierig; wie im experimentellen Teil näher dargelegt werden soll, muß ein benzoylsubstituierter Ester tagelang der Einwirkung nitroser Gase ausgesetzt werden, ehe die Abspaltung der Benzoylgruppe in Form von Benzoesäure eine vollständige geworden ist. Zieht man in Betracht, daß die Nitrosoverbindungen sich rasch in die entsprechenden Isonitrosoverbindungen umlagern, eine Reaktion, die schon nach einem, resp. 2—3 Tagen beginnt, so ist es selbstverständlich, daß nach vollendeter Reaktion nicht der primär gebildete Nitrosoester, sondern der aus diesem durch Umlagerung entstandene entsprechende Oximinoester dem Experimentator in die Hände fällt. Daß aber tatsächlich auch in diesem Fall die wahre Nitrosogruppe primär auftritt, geht daraus hervor, daß nach 12—14stündiger Einwirkung ein Oel vorliegt, in dem zwar, wie die Stickstoffbestimmung lehrt, noch reichliche Mengen des Ausgangsmaterials vorliegen, das aber andererseits, wie die blaugrüne Farbe und die Liebermannsche Nitrosoreaktion schließen lassen, gleichzeitig neu gebildete Nitrosoverbindung enthält. So oft man aufs neue Stickoxyde einleitet, tritt durch neue Bildung von Nitrosoester aufs neue die blaugrüne Farbe auf, die bei tagelangem Stehen dann wieder in grün bis gelb übergeht.

In untergeordnetem Maße vollzieht sich daneben eine Verseifung des Oximinoesters durch die tagelange Einwirkung der Stickoxyde. Die gesamte Reaktion, wie sie z. B. bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf den Mono-benzoylbernsteinsäure-diäthylester eintritt, läßt sich in folgendes Schema zusammenfassen:



Es sei besonders betont, daß die Einwirkung von nitrosen Gasen auf benzoylsubstituierte Carbonsäureester es ermöglichte, das neben dem neugebildeten Nitrosoester auftretende Spaltungsprodukt, die Benzoesäure, zu fassen, was bei den formyl- und acetylsubstituierten Carbonsäureestern nicht möglich war, weil hiebei fast ausschließlich gasförmige Produkte entstehen. Läßt man nämlich den Ester mit den aufgenommenen nitrosen Gasen längere Zeit stehen, so scheiden sich reichliche Mengen von Benzoesäure aus. Daraus geht hervor, daß durch die Einwirkung der nitrosen Gase die Benzoylgruppe als solche in Form von Benzoesäure abgespalten wird, während die Nitrosogruppe an ihre Stelle tritt. Von diesem Verhalten ausgehend, darf man wohl annehmen, daß auch bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf formyl- resp. acetylsubstituierte Ester die Formyl- und Acetylgruppe als Ameisensäure bzw. Essigsäure abgespalten wird. Diese bleiben jedoch nicht erhalten, sondern werden zum großen Teile von den überschüssigen Stickoxyden zu gasförmigen Zersetzungsprodukten, wohl Kohlensäure etc. oxydiert. Einen Hinweis auf die Abspaltung von Ameisensäure bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Formylmethyl-essigester findet man in dem intensiven Geruch nach Ameisensäure, den der Ester unmittelbar nach der Darstellung und dem Absaugen der Stickoxyde besitzt, und der erst nach mehrtägigem Stehen über festem Kali im Vacuumexsikkator oder nach mehrmaligem Waschen mit Wasser verschwindet.

Aber nicht nur o r g a n i s c h e Säurereste, sondern auch andere saure Reste können bei der Einwirkung von nitrosen Gasen abgespalten und durch die Nitrosogruppe ersetzt werden; dies zeigt das Verhalten der durch Oxydation aus den Nitrosoestern gewonnenen Nitrocarbonsäureester bei erneuter Einwirkung von nitrosen Gasen. Gemäß dem allgemeinen Verhalten sekundärer Nitroverbindungen gegen salpetrige Säure sollte man annehmen, daß der Wasserstoff der CH-Gruppe, an dem die Nitrogruppe hängt, durch die Nitrosogruppe N = O ersetzt wird. Dadurch würden im vorliegenden Falle pseudonitrolartige Verbindungen entstehen, Carbonsäureester, die gleichzeitig die Nitro- und die Nitroso-

gruppe am α-Kohlenstoffatom tragen würden. Diese Reaktion tritt jedoch nicht ein, vielmehr wird bei erneuter Einwirkung von nitrosen Gasen auf α-Nitrocarbonsäureester die Nitrogruppe wieder abgespalten und durch die Nitrosogruppe ersetzt; man kommt wieder rückwärts zu dem ursprünglichen Nitrosocarbonsäureester. Der gesamte Kreislauf läßt sich demnach in dem Schema zusammenfassen:

$$\begin{array}{ccc} R' - CH - CO_2C_2H_5 & \xrightarrow{\text{Oxydation}} & R' - CH - CO_2C_2H_5 \\ | & & | \\ NO & \xleftarrow[\text{nitrose Gase}]{} & NO_2. \end{array}$$

Im Anschluß an diese Erfahrungen wurde auch versucht, in anderen Carbonsäureestern, die in α-Stellung einen negativen Rest tragen, diesen Rest durch Einwirkung nitroser Gase durch die Nitrosogruppe zu ersetzen. Der Versuch fiel bei α-Bromfettsäureestern negativ aus. In gleicher Weise wie die acylsubstituierten Ester mit nitrosen Gasen behandelt, blieben α-Bromfettsäureester vollständig unverändert und konnten nach Absaugen der gelösten Stickoxyde zurückgewonnen werden.

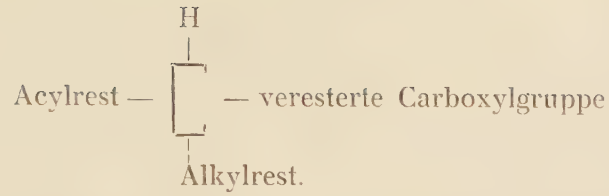
Abweichend von den bisher geschilderten Verbindungen verhält sich der Formyl-phenyl-essigester bei der Einwirkung nitroser Gase; es wird zwar auch hier zunächst die Formylgruppe abgespalten; aber das isolierbare Endprodukt der Reaktion enthält nicht die wahre Nitrosogruppe —N=O, sondern die Isonitroso- oder Oximinogruppe =N(OH); gleichzeitig bleibt die Wirkung der Stickoxyde nicht auf die Abspaltung der Formylgruppe beschränkt; die Phenylgruppe wird außerdem auch nitriert. Der Hauptunterschied gegenüber dem Verhalten der anderen acylsubstituierten Carbonsäureester liegt jedoch darin, daß hier die Nitrosierung und Nitrierung der Verbindung eine ganz untergeordnete Reaktion ist und der Hauptanteil des Esters zerstört wird, während bei den anderen acylsubstituierten Estern die Nitrosierung die allein eintretende und quantitativ verlaufende Reaktion ist. Immerhin scheint sich auch hier im ersten Augenblick unter Abspaltung der Formylgruppe der den anderen Nitroso-carbonsäureestern entsprechende Nitroso-phenyl-essigester zu bilden; man darf das daraus

schließen, daß bei genügend vorsichtiger Behandlung des Esters anfangs die charakteristische blaue bis blaugrüne Farbe der Nitrosoester auftritt und erst bei längerem Einwirken der Stickoxyde vollziehen sich die weiteren, oben dargelegten Reaktionen. Der gesamte Vorgang, der zu dem isolierbaren, festen Endprodukt führt, läßt sich wohl in das Schema bringen:

$$\mathrm{OHC-CH(C_6H_5)-CO_2C_2H_5} \longrightarrow \mathrm{ON-CH(C_6H_5)-CO_2C_2H_5} \longrightarrow$$

$$\mathrm{HON=CH(C_6H_4(NO_2))-CO_2C_2H_5}$$

Das Vorhandensein der Oximinogruppe konnte nachgewiesen werden durch das Verhalten der Verbindung gegen Benzoylchlorid, Dimethylsulfat, Eisenchlorid, Quecksilber- und Silberlösung. Dagegen wurde das Vorhandensein der Nitrogruppe lediglich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse erschlossen. Schließlich sei an dieser Stelle noch hervorgehoben, daß keine Nitrosierung eintritt, wenn an Stelle des Acetyl-methyl-essigesters (Methyl-acet-essigester) der Diacetyl-essigester der Einwirkung von nitrosen Gasen unterworfen wird. Es scheint also für das Eintreten der Reaktion Bedingung zu sein, daß das gleiche Kohlenstoffatom, an dem der durch die Nitrosogruppe zu verdrängende Acylrest haftet, auch noch einen Alkylrest trägt. Andererseits ermittelte Herr Prof. Schmidt gemeinsam mit Herrn A. Haid, daß die Nitrosierung auch dann ausbleibt, wenn man an Stelle des Acetyl-methyl-essigesters den Acetyl-dimethyl-essigester der Einwirkung von nitrosen Gasen unterwirft. Daraus läßt sich der Schluß ableiten: Glatte Verdrängung des Acylrestes durch die Nitrosogruppe in acylsubstituierten, aliphatischen Carbonsäureestern spielt sich nur dann ab, wenn das Kohlenstoffatom, an das die Nitrosogruppe treten soll, außer der veresterten Carboxylgruppe eine Acyl-, eine Alkylgruppe und ein Wasserstoffatom trägt, also die allgemeine Formel aufweist:



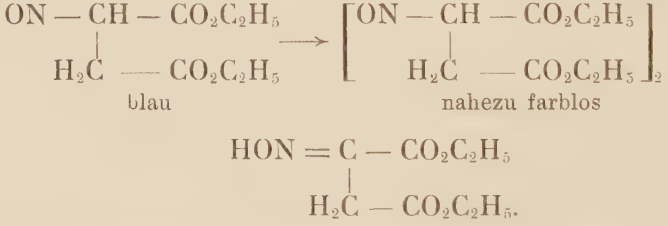
II. Isomerie- und Polymericerscheinungen bei Nitroso-carbonsäureestern.

a) Veränderungen der Nitrosoester beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie Schmidt und Widmann in den mehrfach zitierten Arbeiten zeigen, lagern sich die wahren Nitroso-carbonsäureester beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in gelbe bis farblose Oele um. Sie verfolgten dieses Verhalten durch kryoskopische Messungen am α-Nitroso-n-capronsäureester und Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester, die beide nach 2—3tägigem Stehen im Vacuumexsikkator das Doppelte des betreffenden Molekulargewichts aufwiesen und ihre blaue Farbe eingebüßt hatten. Es erhob sich nun bei weiterer Verfolgung dieser Untersuchungen die Frage: Bleiben die Ester in dieser dimolekularen Form erhalten oder sinkt das Molekulargewicht wieder unter Umlagerung des Esters in die Oximinoverbindung? Im letzteren Falle war dann die Möglichkeit vorhanden, daß entweder die Gesamtmenge des Esters in absehbarer Zeit vollständig oder nur teilweise in die Oximinoverbindung übergeht. Im ersten Fall mußte das Molekulargewicht auf den einfachen Wert sinken, im zweiten Fall dagegen mußte das Molekulargewicht auf einem Wert stehen bleiben, der zwischen dem einfachen und doppelten Molekulargewicht liegt.

Die verschiedenen Ester, bei denen diese Verhältnisse untersucht wurden, verhalten sich insofern verschieden, als bei dem einen die Polymerisation vollkommen zu Ende geht, ehe die Isomerisation einsetzt, während bei den anderen, noch bevor sich die Polymerisation vollkommen abgespielt hat, umgekehrt schon die Depolymerisation und Isomerisation beginnt. Im ersten Fall steigt das Molekulargewicht vom einfachen Wert, den die frisch dargestellte Nitrosover-

bindung aufweist, stetig, bis es den doppelten Wert erreicht hat; dann sinkt es ganz allmählich wieder auf den ursprünglichen Wert. Doch ist die nun vorliegende monomolekulare Verbindung nicht mehr ein wahrer Nitrosoester, sondern der betreffende Oximinoester, wie aus den Eigenschaften, insbesondere der Farbe der Verbindung hervorgeht. In solcher Weise verläuft der Vorgang beim Mono-nitroso-bernsteinsäure-diäthylester; läßt man den frisch bereiteten blauen Nitrosoester bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure stehen, so wird er innerhalb 2—3 Tagen beinahe farblos, während gleichzeitig das Molekulargewicht vom einfachen auf den doppelten Wert steigt. Diese Polymerisation verfolgten schon Schmidt und Widmann durch Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege. Läßt man nun den Ester noch länger unter den gleichen Verhältnissen stehen, so sinkt das Molekulargewicht wieder auf den einfachen Wert, während sich der Ester intensiv gelb färbt; der ganze Vorgang läßt sich durch das folgende Schema zusammenfassen:



Diese letztere Umwandlung war bisher nicht studiert worden.

Aehnlich dürften die Verhältnisse beim Nitroso-n-butylessigester (α-Nitroso-capronsäureester) liegen, bei dem Schmidt und Widmann ebenfalls das Ansteigen des Molekulargewichts auf seinen doppelten Wert nachwiesen.

Im zweiten, oben angedeuteten Fall dagegen steigt das Molekulargewicht in den ersten Tagen ebenfalls, aber es erreicht seinen doppelten Wert nicht, weil Depolymerisation und Isomerisation einsetzt, ehe die Polymerisation beendet ist. Dann sinkt es von dem höchst erreichten Werte, der also zwischen dem einfachen und dem doppelten Wert des Molekulargewichts liegt, wieder auf den einfachen Wert,

während sich die Verbindung in die Oximinoform umlagert. Diese Verhältnisse sind realisiert beim α-Oximino-n-valeriansäure-äthylester (α-Nitroso-n-propyl-essigester) $C_3H_7 - CH(NO) - CO_2C_2H_5$ und beim α-Nitroso-propionsäure-äthylester (α-Nitroso-methyl-essigester) $CH_3 - CH(NO) - CO_2C_2H_5$ beim letzteren lassen sie sich besonders gut verfolgen, wenn man den aus dem Formyl-methyl-essigester bereiteten α-Nitroso-propionsäure-äthylester verwendet, weil sich da die durch Isomerisation entstehende Oximinoverbindung in fester Form aus dem blauen Oele ausscheidet. Diese Verhältnisse lassen sich folgendermaßen veranschaulichen:

$$\underset{\text{blau}}{ON-CH(CH_3)-CO_2C_2H_5} \longrightarrow \text{Gemisch von } [CH_3-CH(NO)-CO_2C_2H_5]_2$$
$$CH_3-CH(NO)-CO_2C_2H_5$$
$$CH_3-C(=NOH)-CO_2C_2H_5$$
$$\longrightarrow \underset{\text{weiße Nadeln.}}{CH_3-C(=NOH)-CO_2C_2H_5}.$$

Der Vorgang spielt sich in ähnlicher Weise beim α-Nitroso-valeriansäure-äthylester ab, läßt sich bei diesem jedoch nicht ebensogut verfolgen, weil alle drei Formen:

monomolekulare Nitrosoform,
dimolekulare Nitrosoform,
monomolekulare Oximinoform

nur in flüssigem Aggregatzustand erhalten werden konnten als blaues, bezw. nahezu farbloses und intensiv gelbes Oel.

Noch deutlicher, als ich sie eben schilderte, werden diese etwas komplizierten Verhältnisse zum Ausdruck kommen, wenn sie im experimentellen Teil durch das gewonnene Zahlenmaterial illustriert werden.

b) Umlagerung der Nitrosoester durch chemische Mittel.

Die hier vorliegenden Verhältnisse ließen sich ebenfalls besonders gut verfolgen bei dem aus Formyl-methyl-essigester gewonnenen α-Nitroso-propionsäure-ester, aus dem schon oben angegebenen Grunde, weil die Isonitroso-(Oximino-) form des Esters als weiße Nadeln sich bei der Umlagerung aus der blauen, öligen, wahren Nitrosoform ausscheidet.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde nachgewiesen, daß die beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam (im Laufe von 2—3 Wochen) sich vollziehende Umlagerung durch das Vorhandensein von Lösungsmitteln irgend welcher Art (Wasser, Benzol z. B.) außerordentlich beschleunigt wird. Ferner bewirkt eine nur geringe Spur von Alkali (es genügen schon die vom destillierten Wasser aus dem Glas aufgenommenen Spuren von Alkali oder die im Trockenmittel Natriumsulfat vorhandenen basischen Verunreinigungen) eine in wenigen Stunden sich vollziehende Umlagerung.

III. Versuche zu chemischen Umsetzungen mit den Nitroso-carbonsäureestern.

a) Reduktionsversuche.

Unter den chemischen Umwandlungen, die mit den Nitroso-carbonsäureestern vorgenommen werden können, wäre die glatte Reduktion derselben zu den entsprechenden Aminoverbindungen die wichtigste; es wäre damit eine bequeme, allgemeine Darstellungsweise der α-Amino-carbonsäureester gegeben. Bei der geringen Widerstandsfähigkeit der Nitroso-carbonsäureester war von vorne herein nur geringe Hoffnung vorhanden, ein Reduktionsverfahren zu finden, das die Nitrosogruppe zur Aminogruppe reduziert, ohne die Carboxylgruppe anzugreifen oder das gesamte Molekül zu zerstören.

Schmidt und Widmann haben bereits versucht, die Nitrosoverbindungen durch Natriumamalgam oder durch Zinkstaub und Essigsäure zu reduzieren. Es gelang ihnen, geringe Mengen der erwarteten Aminoverbindungen zu isolieren, doch kann von einer präparativen Bedeutung dieser Reaktion nicht die Rede sein. Ich habe nun zunächst versucht, bei der Reduktion den Umweg über die Nitroverbindungen einzuschlagen, und Zinkstaub und Essigsäure nicht auf die sehr unbeständigen Nitrosoverbindungen, sondern auf die beständigeren Nitroverbindungen einwirken zu lassen. Das Ergebnis war das gleiche wie bei der direkten Reduktion der Nitrosoverbindungen: Nur geringe Mengen des erwarteten Aminoesters konnten isoliert werden.

Es wurden noch andere Reduktionsmittel versucht, alle ohne Erfolg; ja, bei einigen gelang es nicht einmal, die geringsten Spuren von Aminoester zu isolieren, der Ester wurde vielmehr vollkommen zerstört, so bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und von Schwefelwasserstoff auf die Nitrosoester.

Etwas günstiger verlief die Reaktion bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure; dieses Reduktionsmittel wurde sowohl mit Nitroso- als mit Nitroestern umgesetzt; in beiden Fällen konnten geringe Mengen der entsprechenden Aminoester isoliert werden, doch war die Ausbeute keine bessere als bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Natriumamalgam.

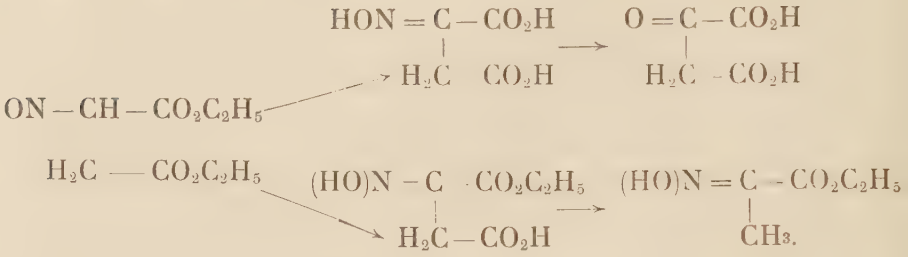
b) Versuche zur Verseifung der Nitrosoester zu den entsprechenden Oximinosäuren.

Unter gelinden Bedingungen (Anwendung von sehr verdünnter Lauge und guter Kühlung) gelingt es, die Nitrosoester in die entsprechenden Oximinosäuren überzuführen: die Ausbeute ist allerdings eine sehr geringe, da die Hauptmenge des Esters zerstört wird. Die Reaktion läßt sich für den Fall des α-Nitroso-methyl-essigesters folgendermaßen formulieren:

$$ON-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO_2C_2H_5 \longrightarrow HON=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CO_2H.$$

Nicht so einheitlich verläuft die Reaktion bei der Verseifung des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters; je nach den angewandten Versuchsbedingungen findet die Verseifung beider Carbäthoxylgruppen oder die Verseifung einer Carbäthoxylgruppe statt; im ersten Fall erhält man Oximino-bernsteinsäure, im zweiten Fall Oximinobernsteinsäure-monoäthylester, der jedoch als solcher nicht gefaßt werden konnte, sondern nur in Gestalt von Spaltungsprodukten: α-Oximino-propionsäure-äthylester und Kohlensäure. Unter bestimmten Umständen wird endlich die Oximinogruppe überhaupt abgespalten und man gelangt zu einer stickstoffreien Substanz, die dem Schmelzpunkt nach Oxalessigsäure sein dürfte. Die bei der Verseifung eintreten-

den Reaktionen lassen sich also durch die Formelbilder wiedergeben:

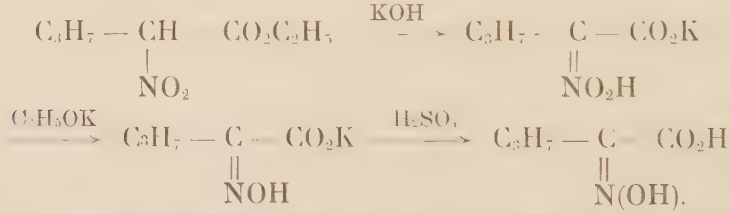


c) Zur Charakterisierung der Nitro-carbonsäureester.

Es gelang, durch starke Kalilauge die Monokaliumsalze der entsprechenden Nitrosäuren zu isolieren. Sie sind sehr schön kristallisierbare, goldgelbe Salze; da sie jedoch nur in geringer Ausbeute erhalten werden können, gelang es nicht, die Nitrosäuren aus ihnen zu erhalten oder ihre Konstitution (Stellung des Kaliums im Molekül) zu bestimmen.

Gleichzeitig geht nebenher eine Reduktion des Nitroesters resp. der Nitrosäure wohl durch das bei der Verseifung entstehende Kaliumäthylat, so daß als Nebenprodukt jeweils die betreffende Oximinosäure isoliert werden konnte.

Die gesamte Reaktion läßt sich z. B. für den α-Nitrosovaleriansäure-ester folgendermaßen wiedergeben:



d) Andere Reaktionen, wie die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen führen nicht zu einheitlichen Produkten und brauchen deshalb hier nicht weiter behandelt zu werden.

Experimenteller Teil.

Ueber den Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester.

Zur Darstellung des Esters.

Die Darstellung des für die folgenden Untersuchungen benützten Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters geschah nach der Vorschrift von Schmidt und Widmann[1]) durch Einwirkung von nitrosen Gasen auf Monacet-bernsteinsäure-diäthylester. Es ist besonders hervorzuheben, daß nur verhältnismäßig geringe Mengen Monacet-bernsteinsäure-diäthylester auf einmal verarbeitet werden dürfen, da bei Anwendung größerer Mengen explosionsartige Zersetzungen eintreten. Ich fand es daher am zweckmäßigsten, den Monacet-bernsteinsäure-diäthylester in Portionen von je 5 g der Einwirkung von salpetriger Säure zu unterwerfen.

Polymerisation, Depolymerisation und Isomerisation des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters.

Wie im theoretischen Teil näher ausgeführt wurde, geht der blaue Ester bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Entfärbung in die dimolekulare Modifikation über. Das ist schon von Schmidt und Widmann[2]) durch Molekulargewichtsbestimmungen verfolgt worden. Die Umwandlungen haben aber damit noch nicht ihr Ende erreicht. Ueberläßt man diese dimere, nahezu farblose Modifikation noch längere Zeit sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so nimmt sie allmählich eine gelbe Farbe an; in gleichem Maße wie die Intensität dieser Gelbfärbung zunimmt, nimmt

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 498. (1909.)
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 1899. (1909.)

das Molekulargewicht des Oeles ab, bis der für die monomolekulare Form berechnete Wert erreicht ist. Diese monomolekulare Form, die jetzt vorliegt, ist aber nicht die ursprüngliche Nitrosoverbindung, sondern die Isonitrosoverbindung, die in allen Eigenschaften mit dem von Ebert beschriebenen α-Oximino-bernsteinsäure-diäthylester übereinstimmt (Anti-Oximino-bernsteinsäure-diäthylester)[1]. Es gelingt also, die Nitrosoverbindung über die dimolekulare Form hinweg in die Isonitrosoverbindung (Oximinoverbindung) umzuwandeln.

Man kann durch Molekulargewichtsbestimmungen mittelst der Gefrierpunktsmethode diese Umwandlungen exakt verfolgen, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

1. Bestimmung[2]: 2 Stunden nach Darstellung des Esters: Farbe desselben rein dunkelblau

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
36,84	0,4109	0,29°	188.

2. Bestimmung: 26 Stunden nach Darstellung des Esters: Farbe desselben noch immer rein blau, Farbe der Benzollösung blaugrün

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.[3])
27,69	0,7084	0,48°	271.

3. Bestimmung: 3 Tage (72 Stunden) nach Darstellung des Esters; Farbe desselben hellgrün, Farbe der Benzollösung sehr schwach grün

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
28,56	0,5272	0,27°	349.

4. Bestimmung[4]: 5 Tage nach Darstellung des Esters; Farbe desselben schwach gelb; Benzollösung farblos

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
30,24	0,4419	0,19°	392.

1) Ann. d. Chem. 229. 80. (1885.)

2) Diese Bestimmung ist der Arbeit von Schmidt und Widmann entnommen, man vgl. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 1899. (1909.)

3) Der Berechnung ist K = 5100 zugrunde gelegt.

4) Diese Bestimmung ist der Arbeit von Schmidt und Widmann entnommen, man vgl. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 1899. (1909.)

5. Bestimmung: 6 Tage nach Darstellung des Esters; der Ester war jetzt rein gelb, die Benzollösung hellgelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
25,10	0,739	0,58°	265.

6. Bestimmung: 8 Tage nach Darstellung des Esters; Farbe des Esters rein gelb, Farbe der Benzollösung hellgelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
27,35	0,4650	0,34°	255.

7. Bestimmung: 10 Tage nach Darstellung des Esters; Farbe des Esters rein gelb, Farbe der Benzollösung hellgelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
27,65	0,4839	0,35°	255.

8. Bestimmung: 13 Tage nach Darstellung des Esters; Farbe des Esters gelb, Farbe der Benzollösung hellgelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
26,54	0,4535	0,33°	264.

9. Bestimmung: 14 Tage nach Darstellung des Esters; Farbe des Esters gelb; Farbe der Lösung hellgelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
25,60	0,3730	0,33°	226.

10. Bestimmung: 20 Tage nach Darstellung des Esters; Farbe des Esters intensiv gelb, Farbe der Lösung hellgelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
26,65	0,3551	0,30°	214.

Weitere Bestimmungen, die nach noch längerem Stehen ausgeführt wurden, zeigten, daß nun Konstanz des Molekulargewichts erreicht ist, denn die Abweichungen, die diese Bestimmungen aufwiesen, lagen innerhalb der Fehlergrenze.

Die Zahlen, die der Reihe nach nach verschiedenen Zeiten für das Molekulargewicht gefunden wurden, sind demnach:

196, 271, 349, 392,
265, 255, 255, 264, 226, 214.

Das einfache Molekulargewicht des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters berechnet sich zu M = 203, das doppelte zu M = 406. Ein Blick auf die Zahlenreihe beweist, daß die eingangs ausgesprochene Behauptung richtig ist.

Zur Darstellung des Isonitroso- oder Oximino-bernsteinsäure-diäthylesters sind die eben geschilderten Reaktionsfolgen wegen der langen Zeit, die sie in Anspruch nehmen, wenig geeignet. Vielmehr führt man, um aus dem Nitrosoden Isonitrosoester herzustellen, die Isomerisierung des ersteren durch Schütteln mit Natrium-bicarbonatlösung durch.

Darstellung von Isonitroso-(Oximino)-bernsteinsäure-diäthylester aus dem monomolekularen Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester.

5 g des blauen Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters werden mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 4,2 g Natriumbicarbonat (auf 1 Mol Ester 2 Mol Bicarbonat) kräftig durchgeschüttelt. Der blaue Ester färbt sich hierbei augenblicklich gelb. Um die Umwandlung sicher zu Ende zu führen, schüttelt man einige Minuten durch und nimmt dann das gelbe Oel in Aether auf. Nach dem Trocknen der Aetherlösung über frisch geglühtem Natriumsulfat wird der Aether abdestilliert, wobei der Oximino-bernsteinsäure-diäthylester als gelbrotes Oel zurückbleibt.

0,1834 g gaben 0,3200 g CO_2 und 0,1079 g H_2O,
0,2596 g gaben 16,4 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_8H_{13}O_5N$	
47,29 % C	47,59 % C
6,40 % H	6,58 % H
6,90 % N	7,09 % N

Der Oximino-bernsteinsäure-diäthylester ist ein rotgelbes Oel von unangenehmem, ranzigem Geruch. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, beinahe unlöslich in Wasser. Er siedet unter einem Druck von 30 mm bei 40°. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridlösung schmutzig braun gefärbt. Der Brechungsexponent ergab sich zu

$$n_D^{18} = 1{,}3765.$$

Ueber die Verseifung des Nitroso- resp. Oximino-bernsteinsäure-diäthylesters.

Da der Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, in Berührung mit Alkali augenblicklich in Oximinoester übergeht, ist es gleichgültig, ob man zu den im nachstehenden beschriebenen Versuchen den frisch bereiteten Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester selbst, oder sein Umlagerungsprodukt, den entsprechenden Oximinoester als Ausgangsmaterial wählt. Ich habe, da es bequemer ist, stets den ersteren benützt.

Die Produkte, die man bei der Verseifung erhält, sind je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden: d. h. je nach der Konzentration der Kalilauge, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur. Da stets mehrere Substanzen neben einander entstehen, so gestaltet sich die Aufarbeitung der Reaktionsmasse verhältnismäßig schwierig. Nur nach zahlreichen Versuchen ist es mir schließlich gelungen, die Verseifung unter verschiedenartigen Bedingungen so zu leiten, daß stets eines der möglichen Produkte in vorwiegender Menge entstand, während die anderen der Quantität nach mehr zurücktraten. Es war dann möglich, das erstere zu isolieren, während auf die Nebenprodukte gewöhnlich verzichtet werden mußte.

I. Man erhält bei kurzer Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf den Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester unter Einhaltung niedriger Temperatur die ihm entsprechende Säure, die Oximino-bernsteinsäure.

II. Werden die Versuchsbedingungen in der Weise abgeändert, daß Normal-Natronlauge längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester einwirkt, so erleidet die intermediär auftretende Oximino-bernsteinsäure resp. der Oximino-bernsteinsäure-monoäthylester weitere Veränderung: Es wird nämlich 1 Mol CO_2 abgespalten, so daß Oximino-propionsäureester resultiert.

III. Wird endlich die Konzentration der Natronlauge gesteigert unter Beibehaltung gewöhnlicher Temperatur, aber kurzer Dauer der Einwirkung, so erleidet die primär auftretende Oximino-bernsteinsäure resp. Oximinoäther-bern-

steinsäure Veränderungen anderer Richtung: Es wird dann die Oximinogruppe abgespalten, so daß Oxalessigsäure entsteht.

In allen Fällen ist die Ausbeute an den genannten Produkten eine schlechte und beträgt nur wenige Prozent vom Ausgangsmaterial.

I. 5 g Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester wurden mit der berechneten Menge 3fach Normal-Natronlauge (25 ccm) 10—15 Min. lang geschüttelt, bis der Ester sich vollständig gelöst hatte. Durch Eiskühlung wurde die Temperatur etwa bei 10° gehalten. Beim Ansäuern der rotgelben Lösung mit der äquivalenten Menge Normal-Schwefelsäure schieden sich sehr geringe Mengen eines roten Oeles aus, das in Aether aufgenommen und nicht weiter untersucht wurde. Die wäßrige Lösung wurde unter vermindertem Druck bei einer Wasserbadtemperatur von 50° zur Trockene eingedampft. Der hellgelbe Rückstand wurde wiederholt mit Aether extrahiert und die Aetherlösungen nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat sehr vorsichtig eingedunstet. Es hinterblieb eine hellgelbe, halbfeste Masse, die durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Oel befreit wurde. So wurden schließlich hellgelbe, kleine Kristalle erhalten, die sich zwischen 140 und 150° zersetzten und im wesentlichen aus Oximinobernsteinsäure bestanden, die durch wenig Oximino-bernsteinsäure-monoäthylester verunreinigt war. Da die letztere in Aether sehr leicht, die erstere dagegen schwer löslich ist, wurde das Rohprodukt mit ca. 5 ccm Aether gewaschen, hiebei hinterblieben weiße Kristalle, die sich in allen Eigenschaften identisch erwiesen mit der von Ebert [1]) beschriebenen α-Oximino-bernsteinsäure. Die Verbindung schmolz unter Zersetzung bei 126°.

0,2406 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_4H_5O_5N$	
9,52 % N	9,72 % N.

Aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes fiel auf Zusatz von Eisenchlorid ein brauner, auf Zusatz von Kupferacetat ein grüner, auf Zusatz von Mercuronitrat ein weißer

1) Ann. d. Chem. 229. 77. (1885.) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24. 1198. (1891.)

Niederschlag aus. Auch das Blei- und Silbersalz der Säure wurde nach den Angaben von Ebert[1]) erhalten. Aus dem oben erwähnten Waschäther von der α-Oximinobernsteinsäure konnten noch geringe Mengen der ebenfalls früher von Ebert beschriebenen α-Oximino-äther-bernsteinsäure (Oximino-bernsteinsäure-monoäthylester) isoliert werden. Sie schmolz, aus Benzol umkristallisiert, unter Aufschäumen bei 110° und lieferte auch das von Ebert angeführte, in Essigsäure lösliche, basische Bariumsalz.

II. 5 g Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester wurden in der berechneten Menge Normal-Natronlauge (74 ccm) gelöst und die Lösung eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Beim Auflösen trat gelinde Erwärmung ein. Beim Uebersättigen der roten Lösung mit der äquivalenten Menge Normal-Schwefelsäure war schwache Gasentwicklung, sowie Trübung der Flüssigkeit zu bemerken, und die Farbe der Lösung schlug von rot in hellgelb um. Die saure Lösung wurde im Vacuum bei einer Wasserbadtemperatur von 60—70° zur Trockene eingedampft. Der rotgelbe Rückstand wurde mit Aether mehrmals extrahiert, und die getrocknete Aetherlösung im Wasserbad nahezu vollständig eingedunstet. Der Rest des Aethers wurde durch längeres Stehenlassen der Lösung im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure entfernt. Es hinterblieb eine halbfeste, dunkelrote Masse, die auf Ton gestrichen wurde. Die zurückbleibende Kristallmasse wurde mit wenig Aether gewaschen, sie erwies sich als α-Oximo-n-propionsäure-äthylester[2]).

0,2470 g gaben 23,6 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_5H_9O_3N$	
10,69 % N	10,94 % N.

Die Verbindung schmolz bei 95° und zeigte die von Ebert als charakteristisch bezeichnete Eigenschaft bei Wasserbadtemperatur zu sublimieren.

Die Entstehung des Oximino-propionsäure-äthylesters

1) Ann. d. Chem. 229. 67. (1885.)

2) Ebert, Ann. d. Chem. 229. 62. (1885.)
V. Meyer und Züblin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11. 693. (1878.)
V. Meyer und Janny, „ „ „ „ „ 15. 1528. (1882.)

ist, wie oben schon angedeutet wurde, wahrscheinlich folgendermaßen zu erklären: Die Verseifung des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters mit Normal-Natronlauge unter den angegebenen Bedingungen ist zunächst keine vollständige, sondern es resultiert unter Verseifung einer Estergruppe Oximinobernsteinsäure-monoäthylester, der dann beim Erwärmen auf 60—70° (Eindampfen der sauren Lösung) in Kohlendioxyd und Oximino-propionsäureester zerfällt; denn sowohl Ebert[1]) als auch Cramer[2]) heben diese Spaltung als charakteristisch für die Oximino-äther-bernsteinsäure hervor.

III. 5 g Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester wurden nicht mit Normal-Natronlauge, sondern mit 3fach-Normal-Natronlauge ohne jegliche Kühlung durchgeschüttelt, dabei ging der Ester unter starker Erwärmung augenblicklich mit dunkelroter Farbe in Lösung. Eine Probe dieser Lösung reduzierte Fehlingsche Flüssigkeit. Nach 10 Min. langem Schütteln wurde die alkalische Lösung mit Normal-Schwefelsäure übersättigt und die saure Lösung in gleicher Weise wie bei Versuch II weiter verarbeitet. Es resultierten 0,1 g einer stickstoffreien Substanz, die bei 145—146° schmolz und wohl Oxalessigsäure[3]) war.

Ueber den n-Propyl-nitroso-essigsäure-äthylester (Nitroso-n-valeriansäure-äthylester).

1. Darstellung des Esters.

Den für die Gewinnung der Verbindung notwendigen Propylacetessigester bereitete ich durch Einwirkung von n-Propyljodid auf Natriumacetessigester; das n-Propyljodid wurde in der üblichen Weise durch Umsetzung von n-Propylalkohol mit Jod und Phosphor dargestellt. Die Kondensation mit Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat führte ich nach der Vorschrift von Conrad und Limpach[4]) aus. Der erhaltene Propylacetessigester wurde durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck sorgfältig gereinigt und destillierte schließlich unter gewöhnlichem Druck

1) Ann. d. Chem. 229. 45. (1885.)
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24. 1198. (1890.)
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34. 1145. (1901.)
4) Ann. d. Chem. 192. 153. (1878.)

bei 204 - 205°. — In 5 ccm des so bereiteten Propyl-acetessigesters, die sich in einem durch Eis gekühlten Reagenzglas befinden, leitet man in recht langsamem Strome gasförmige salpetrige Säure ein, wie sie durch Erwärmen von konzentrierter Salpetersäure mit arseniger Säure erhalten wird. Alsbald macht sich in der Flüssigkeit Grünfärbung und lebhafte Gasentwicklung bemerkbar. Das Einleiten von nitrosen Gasen wird deshalb nach höchstens 10 Min. unterbrochen und die Flüssigkeit unter Eiskühlung sich selbst überlassen. Nach etwa 1 Stunde hat sie tiefblaue Färbung angenommen und die Gasentwicklung ist beendigt. Nunmehr leitet man noch einmal ca. 10 Min. lang, wiederum unter Eiskühlung, nitrose Gase in die Flüssigkeit, wobei sich von neuem lebhafte Gasentwicklung bemerkbar macht. Nach einstündigem Stehen leitet man in gleicher Weise zum dritten Mal nitrose Gase in die Flüssigkeit ein, läßt diese noch eine Stunde in Eis stehen und bringt sie schließlich in den Vacuumexsikkator über Schwefelsäure. Hier müssen, wenn das Einleiten lange genug fortgesetzt worden ist, in reichlicher Menge überschüssige Stickoxyde entweichen. Nach 2 - 3stündigem Absaugen kann der n-Propyl-nitroso-essigester als genügend rein betrachtet werden.

0,2304 g gaben 0,4394 g CO_2 und 0,1689 g H_2O.

0,2097 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 20° und 744 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_7H_{13}O_3N$	
52,83 % C	52,01 % C
8,17 % H	8,20 % H
8,80 % N	8,93 % N

Eigenschaften:

Die Verbindung ist ein blaues Oel und zwar dunkler blau als der Aethyl-nitroso-essigsäureäthylester, aber in der Nüance noch nicht so tief blau wie der Butyl-nitroso-essigsäure-äthylester. Es bestätigt sich also hier aufs neue die bereits von Schmidt und Widmann[1]) konstatierte Tatsache, daß bei den Nitrosofettsäureestern die Nüance des Blau an Tiefe zunimmt mit zunehmender Größe des Alkylrestes;

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 1887. (1909.)

ebenso reiht er sich bezüglich seiner Beständigkeit zwischen Nitrosoäthyl- und Nitroso-butylessigester ein; er bewahrt seine blaue Farbe etwa 10—12 Stunden. Er kann auch mit Wasser gewaschen werden, ohne dieselbe zu verlieren. Bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird er grün, beinahe farblos und schließlich gelb (s. u.). In Benzol, Aether und Eisessig löst er sich in jedem Verhältnis, die Lösungen zeigen zunächst blaue Farbe. In Wasser ist er ziemlich unlöslich. Wie die von Schmidt und Widmann beschriebenen Nitrosofettsäureester zeigt auch der Nitroso-propylessigester die Liebermannsche Nitrosoreaktion: Man erhält mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure eine dunkelblaue, dicke Masse, deren Lösung beim Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Lauge grüne Farbe annimmt.

Die oben schon angedeuteten Veränderungen des Esters bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich in ähnlicher Weise durch Molekulargewichtsbestimmungen verfolgen, wie diejenigen des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters. Frisch bereitet zeigt der blaue Ester das der monomolekularen Form entsprechende Molekulargewicht. Beim Stehen wird er grün und schließlich fast farblos, während das Molekulargewicht allmählich steigt, aber allerdings den doppelten Wert nicht erreicht, weil neben der Polymerisation wohl gleichzeitig Isomerisation einhergeht. Dann wird der dimolekulare, fast farblose Ester zufolge Depolymerisation und Uebergang in die Isonitrosoverbindung allmählich gelb und das Molekulargewicht erreicht wieder den ursprünglichen Wert.

1. Bestimmung: 2 Stunden nach Darstellung des Esters, Farbe desselben dunkelblau, Farbe der Lösung hellblau

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
38,00	0,3805	0,32°	153
38,00	0,4605	0,40°	149.

2. Bestimmung: 3 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben grün

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
28,20	0,3548	0,34°	186.

3. Bestimmung: 4 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben grün

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
26,60	0,7513	0,72°	194.

4. Bestimmung: 5 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben gelbgrün

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
25,55	0,4160	0,345°	237.

5. Bestimmung: 6 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben grüngelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
26,35	0,5065	0,51°	189.

6. Bestimmung: 12 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben fast rein gelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
27,36	0,4763	0,493°	173.

7. Bestimmung: 14 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben rein gelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
28,39	0,3829	0,39°	168.

8. Bestimmung: 15 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben rein gelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
28,39	0,8736	0,86°	175.

9. Bestimmung: 20 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben intensiv gelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
28,70	0,4208	0,47°	153
28,70	0,8820	0,96°	158.

10. Bestimmung: 24 Tage nach Darstellung des Esters, Farbe desselben intensiv gelb

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
26,50	0,3920	0,48°	152
26,50	0,7628	0,92°	155.

Es ergaben sich also nach verschiedenen Zeiten folgende Werte bei den Molekulargewichtsbestimmungen:

153, 149, 186, 194, **237**.
189, 173, 168, 175, 158, **155**.

Das einfache Molekulargewicht des Nitroso-propyl-essigesters berechnet sich zu M = 159, das doppelte zu 2 M = 318.

n-Propyl-isonitroso-essigsäure-äthylester.
(n-Propyl-oximino-essigsäure-äthylester.)

$$(HO)N = \underset{\displaystyle C_3H_7.}{\underset{|}{C}} - CO_2C_2H_5$$

Der aus dem Propyl-nitroso-essigester durch Umlagerung beim Stehen erhaltene Propyl-isonitroso-essigsäure-äthylester bildet ein gelbes, leicht bewegliches Oel vom Brechungsindex

$$n\,{}^{18}_{D} = 1{,}3250$$

und stechendem, ranzigem Geruch.

Die alkoholische Lösung derselben wird auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung gelbrot gefärbt. Die Verseifung zur entsprechenden Carbonsäure, der n-Propyl-oximino-essigsäure oder α-Oximino-valeriansäure gelang in folgender Weise:

10 g n-Propyl-oximino-essigsäure-äthylester wurden mit der äquivalenten Menge Normal-Natronlauge (auf 1 Mol. Ester 2 Mol. Natronlauge) also 5,03 g Natriumhydroxyd gelöst in 126 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Nach etwa 5 Minuten begann die Abscheidung einer festen Substanz, die nach 10 Minuten ebenso wie der gesamte Ester fast vollständig in Lösung gegangen war. Die rotgelbe Lösung wurde von den geringen Mengen fester Substanz abfiltriert und noch eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt. Hierauf wurde sie durch Ausäthern von den sehr geringen Mengen ungelöst gebliebenen Oeles befreit und mit 126 ccm Normal-Schwefelsäure angesäuert. Das sich ausscheidende Oel wurde mit Aether gesammelt. Beim vorsichtigen Eindunsten der über Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung hinterblieb eine hellgelbe, von etwas Oel durchsetzte Masse; das Oel wurde durch Absaugen auf Ton entfernt und die feste Substanz aus Ligroin umkristallisiert. Ich erhielt so feine weiße Nadeln, die bei 144° unter lebhafter Zersetzung sich verflüssigten und auch in allen übrigen Eigenschaften mit der α-Oximino-valeriansäure[1]) übereinstimmten.

1) Fürth, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 16. 2180. (1883.)

0,2458 g gaben 23 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck

Berechnet für:	gefunden:
$C_5H_9O_3N$	
10,69 % N	10,94 % N

Die Substanz löste sich leicht in Alkohol und Wasser, schwieriger in Benzol und Ligroin.

Reduktion des Propyl-nitroso-essigsäure-äthylesters zu α-Amino-valeriansäure-äthylester.

$$C_3H_7 - CH(NO) - CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$
$$C_3H_7 - CH(NH_2) - CO_2C_2H_5.$$

Da die Reduktion der Nitroso-carbonsäureester sowohl mit Zink und Essigsäure, als auch mit Natriumamalgam nur sehr geringe Ausbeuten an Aminoverbindungen liefert[1]), so wählte ich als Reduktionsmittel Zinnchlorür und Salzsäure; es zeigte sich, daß auch hier die Reduktion keinen glatten Verlauf nimmt.

7 g frisch bereiteter Propyl-nitroso-essigester wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und die blaue Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür, gelöst in rauchender Salzsäure, versetzt. Die Temperatur wurde durch Kühlung mit fließendem Wasser auf 12—15° gehalten. Die blaue Lösung wurde rasch gelb, und nach 12stündigem Stehen hatte sich ein weißer Niederschlag ausgeschieden, der sich als Chlorammonium erwies. Das Filtrat desselben wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat vom Schwefelzinn im Vacuum bei 50° eingedampft. Der Rückstand bestand aus Chlorammonium und einem gelben Oel, die durch Absaugen von einander getrennt wurden. Aus dem Oel, dem salzsauren α-Amino-valeriansäure-äthylester wurde mit Natrium-bicarbonatlösung der α-Amino-valeriansäure-äthylester in Freiheit gesetzt und hierauf mit Aether gesammelt. Die Aetherlösung wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Vacuum destilliert. Es gelang so eine geringe Menge des α-Amino-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 1893. (1909.)

valeriansäure-äthylesters zu isolieren, die, wie Sinner[1]) es angibt, unter einem Druck von 8 mm bei 68—69° destillierte.

Berechnet für	gefunden
$C_7H_{15}O_2N$	
9,65 % N	9,83 % N.

0,2702 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei 18° und 741 mm Druck.

Wie später dargelegt werden wird, gelang es, die gleiche Verbindung bei Reduktion des n-Propyl-nitro-essigsäure-esters zu isolieren.

Oxydation des n-Propyl-nitroso-essigsäure-äthylesters zum n-Propyl-nitro-essigsäure-äthylester. (α-Nitro-n-valeriansäure-äthylester.)

$$C_3H_7 — CH(NO_2) — CO_2C_2H_5.$$

5 g Propyl-nitroso-essigester werden mit dem doppelten Volumen der berechneten Menge 10prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung und mit verdünnter Schwefelsäure unter kräftigem Durchschütteln allmählich versetzt. Die blaue Farbe der Nitrosoverbindung verschwindet ganz allmählich und erst nach etwa 2stündigem Schütteln ist die Oxydation beendigt und es liegt ein rein gelbes Oel vor. Dasselbe wird durch Aether der Flüssigkeit entzogen, der ätherische Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und schließlich der Aether bei Zimmertemperatur im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure abgedunstet.

Die Nitroverbindung hinterbleibt als gelbes, eigentümlich stechend riechendes Oel, das sogleich analysenrein ist.

0,2328 g gaben 0,4100 g CO_2 und 0,1604 g H_2O,

0,2303 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck

berechnet für	gefunden
$C_7H_{13}O_4N$	
48,00 % C	48,05 % C
7,42 % H	7,71 % H
8,00 % N.	7,69 % N.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35. 404. (1902.)

Beim Verbrennen der Substanz muß sehr vorsichtig verfahren werden, da sich die Stickoxyde plötzlich unter Verpuffung abspalten. Der Propyl-nitro-essigester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in Wasser. Brechungsindex $n_D^{18} = 1{,}4595$; spez. Gewicht $d_4^{18} = 1{,}0551$.

Die Verbindung läßt sich auch unter starkem Minderdruck nicht unzersetzt destillieren, vielmehr tritt schon bei ganz gelindem Erwärmen lebhaftes Aufsieden ein und bei 120—130° gehen unter einem Druck von 20 mm geringe Mengen eines farblosen Oeles über, alsdann tritt unter Braunfärbung und Entwicklung brauner Dämpfe lebhafte Zersetzung ein. Als das Destillat an der Luftpumpe unter einem Druck von 20 mm in dem zur Destillation benutzten Apparat sich selbst überlassen wurde, nahm es nach 1—2 Stunden eine blaugrüne Färbung an und war, wie unten näher dargelegt werden wird, nichts anderes als Propyl-nitroso-essigester.

Einwirkung starker Kalilauge auf α-Nitro-valeriansäure-ester.

Beim Behandeln des Nitro-valeriansäure-esters mit starker Kalilauge erhält man das Kaliumsalz der α-Nitro-valeriansäure neben demjenigen der α-Oximino-valeriansäure. Das erste ist eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, gut kristallisierende Verbindung, die deshalb zur Charakterisierung der α-Nitro-valeriansäure dienen kann.

Der Ester wird allmählich unter Kühlung mit fließendem Wasser in das 9fache Volumen Kalilauge 1 : 1 eingetragen und das Reaktionsgemisch eine Viertelstunde lang kräftig durchgeschüttelt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des gelben Kaliumsalzes; es wird abfiltriert, auf Ton getrocknet, und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält es so in gelben glänzenden Prismen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und beim Erhitzen verpuffen.

Zur Kaliumbestimmung wurde deshalb das Salz unter Eiskühlung sehr vorsichtig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Erst nach längerem Stehen, nachdem also das Kaliumsalz vollständig zersetzt war, wurde die Schwefelsäure abgeraucht.

0,2345 g gaben 0,1100 g Kaliumsulfat

berechnet für:	gefunden:
$C_3H_7 . CH(NO_2) . CO_2K$	
21,07 % K	21,02% K.

Das bei der Darstellung des eben beschriebenen Kaliumsalzes erhaltene Filtrat ist eine dunkelrote Flüssigkeit, in der geringe Mengen eines dunkelgefärbten Oeles suspendiert sind. Es wurde eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei das Oel mit roter Farbe in Lösung ging. Die erkaltete und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die saure Lösung wiederholt ausgeäthert. Nach dem Eindunsten der mit Natriumsulfat getrockneten Aetherauszüge hinterblieb ein gelbrotes Oel von stechendem Geruch, das beim Stehen im Vacuumexsikkator größtenteils erstarrte. Die Kristalle wurden durch Abpressen auf Ton von Oel befreit und aus Ligroin umkristallisiert. Ich erhielt so feine, weiße Nadeln, die bei 144 ° bis 145 ° unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Ligroin und stimmte in all den angeführten Eigenschaften mit der α-Oximino-n-valeriansäure [1]) überein.

0,2786 g gaben 26,8 ccm Stickgas bei 23° und 742 mm Druck

berechnet für	gefunden
$C_5H_9O_3N$	
10,69 % N	10,83 % N.

Die Entstehung der α-Oximino-valeriansäure bei den geschilderten Reaktionsfolgen konnte durch 2 Annahmen erklärt werden:

a) entweder war der zur Verseifung benützte Nitrovaleriansäureester nicht rein gewesen und enthielt noch unveränderte Nitrosoverbindung, die dann durch die Kalilauge in Oximino-valeriansäureester umgewandelt und schließlich verseift wurde.

b) oder aber spielte sich bei der Einwirkung des konzentrierten Alkali auf den α-Nitro-valeriansäureester neben der Verseifung auch ein Reduktionsprozeß ab.

1) Fürth, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 16. 2180. (1883.)

Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Annahmen wurde folgender Versuch ausgeführt: 2 g α-Nitroso-valeriansäureester wurde mit dem 20 fachen der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und zwar 3 Stunden lang kräftig mit demselben durchgeschüttelt, so daß mit Sicherheit angenommen werden konnte, daß die gesamte Nitrosoverbindung zur Nitroverbindung oxydiert war. Eine Analyse bestätigte dies. Der so erhaltene Nitroester wurde mit Kalilauge 1 : 1 in der eben beschriebenen Weise behandelt, wobei wiederum α-Oximino-valeriansäure isoliert werden konnte.

Demnach ist die Annahme b) berechtigt und es wirkt wahrscheinlich das durch Verseifung des Esters entstehende Kaliumäthylat als Reduktionsmittel gemäß dem Schema:

$$C_3H_7 - \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}} - CO_2C_2H_5 \xrightarrow{KOH} C_3H_7 - \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}} - CO_2K$$

$$\xrightarrow{C_2H_5OK} C_3H_7 - \underset{\displaystyle NOK}{\underset{|}{C}} - CO_2K \xrightarrow{H_2SO_4} C_3H_7 - \underset{\displaystyle N(OH)}{\underset{\|}{C}} - CO_2H.$$

Reduktion des α-Nitro-valeriansäure-äthylesters zum α-Amino-n-Valeriansäure-äthylester.

Da die Reduktion der Nitroso-carbonsäureester bei zahlreichen Versuchen, die teils von Schmidt und Widmann[1]) ausgeführt wurden, sehr schlechte Ausbeuten an Amino-carbonsäureestern lieferte, schlug ich den Umweg über die Nitroverbindung ein. Ich reduzierte also den α-Nitro-valeriansäure-äthylester sowohl mit Zink und Essigsäure, als auch mit Zinnchlorür und Salzsäure. Die Ergebnisse waren jedoch ebenso ungünstig, wie bei der Reduktion der Nitroso-carbonsäureester. Auch hier wird die Hauptmenge des Ausgangsmaterials gespalten, so daß beträchtliche Mengen Chlorammonium isoliert werden konnten. Von den zahlreichen Versuchen, die ich anstellte, führe ich nur die zwei folgenden an:

I. 10 g α-Nitro-valeriansäureester wurden in 40 g Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 1893. (1909.)

Trübung und dann allmählich mit 20 g Zinkstaub versetzt. Da sich gelinde Erwärmung bemerkbar machte, wurde mit fließendem Wasser gekühlt. Nachdem aller Zinkstaub eingetragen war, blieb das Reaktionsgemisch unter häufigem Durchschütteln zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert, das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat mit Schwefelwasserstoff entzinkt und das Filtrat vom Schwefelzink endlich im Vacuum bei 50—60° eingedampft. Der ölige Rückstand (essigsaurer α-Amino-valeriansäure-äthylester mit Zersetzungsprodukten) wurde mit Natriumbicarbonatlösung behandelt, und das sich ausscheidende Oel mit Aether gesammelt. Beim Eindunsten der über Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung hinterblieb ein unangenehm riechendes Oel, dessen Hauptmenge bei 68—69° unter einem Druck von 8 mm destillierte und sich so als α-Amino-valeriansäureester erwies [1]. Zur näheren Charakterisierung wurde das Destillat in das Benzoylderivat der α-Amino-valeriansäure nach den Angaben von Sinner [1]) übergeführt: Zu dem Zweck wurde das Oel in der 6fachen Menge Wasser gelöst und auf 1 Mol. Ester $^5/_4$ Mol. Bicarbonatlösung und $^5/_4$ Mol. Benzoylchlorid unter starkem Umschütteln allmählich bei gewöhnlicher Temperatur zugefügt. Dabei schied sich der benzoylierte Ester als Oel ab, das durch Kochen mit Natronlauge verseift wurde. Beim Ansäuern fiel Benzoyl-amino-valeriansäure aus, die von der ganz geringen Menge anhaftender Benzoesäure durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin befreit wurde. Ich erhielt so Benzoyl-α-amino-valeriansäure

$$C_3H_7 - \underset{\displaystyle NH(C_6H_5CO)}{\underset{|}{CH}} - CO_2H$$

vom Schmelzpunkt 152°, wie ihn Sinner angibt.

II. 5 g α-Nitro-valeriansäureester wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 24 g Zinnchlorür in 30 ccm rauchender Salzsäure zugefügt. Alsbald schieden sich geringe Mengen eines weißen Niederschlags aus, die auch nach 18stündigem Stehen nicht zunahmen. Sie wurden abfiltriert, mit rauchender Salzsäure gewaschen und erwiesen

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35 404. (1902.)

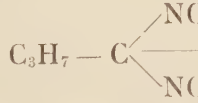
sich als Chlorammonium. Beim Verdünnen des Filtrats mit dem 5fachen Volumen Wasser schied sich ein unangenehm riechendes, ungemein flüchtiges Oel aus, das mit Aether gesammelt wurde. Beim Verdunsten der getrockneten Aetherlösung hinterblieb ein wohlriechendes, außerordentlich flüchtiges Oel, das auf keine Weise gereinigt werden konnte. Es lieferte zwar beim Behandeln mit viel kaltem Wasser einen festen weißen Körper, der aber nur im feuchten Zustand beständig ist, sich jedoch, sobald er trocken ist, in eine unansehnliche, braune Gallerte verwandelt. Ich habe deshalb von einer näheren Untersuchung des Oeles Abstand genommen. Aus der Flüssigkeit, der dieses Oel mittelst Aether entzogen worden war, konnte ich nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum geringe Mengen α-Amino-valeriansäureester vom Siedepunkt 69° bis 70° bei 8 mm Druck isolieren.

0,2008 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 19° und 740 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_7H_{15}O_2N$	
9,65% N	9,75% N.

Ueberführung des Propyl-nitro- in Propyl-nitroso-essigester.
(Verdrängung der Nitro- durch die Nitrosogruppe.)

Das auf Seite 29 geschilderte, auffallende Verhalten des Propyl-nitro-essigesters bei der Destillation unter vermindertem Druck, bei der ein blaugrünes Oel, also eine Nitrosoverbindung resultierte, ließ vermuten, daß ein Teil der Nitroverbindung unter Bildung von nitrosen Gasen sich zersetzt hätte, die dann mit der unzersetzt gebliebenen Nitroverbindung in Wechselwirkung getreten wären unter Bildung einer pseudnitrolartigen Verbindung von der Formel



War diese Annahme richtig, so mußte man glatter zu dieser Substanz gelangen können durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Nitroverbindung. Ich unterwarf deshalb den

Propyl-nitro-essigester der Einwirkung von nitrosen Gasen. Dabei wurde allerdings glatt ein blaues Oel erhalten, das aber überraschenderweise nicht die eben erwähnte, pseudonitrolartige Verbindung, sondern Propyl - n i t r o s o - essigester war, aus dem die Nitroverbindung wieder durch Oxydation erhalten wurde. Es findet also bei dieser Reaktion glatte Verdrängung der Nitro- durch die Nitrosogruppe statt, und die gegenseitigen Umwandlungen von Nitroso- in Nitroverbindungen lassen sich durch das Schema wiedergeben:

$$C_3H_7 - \underset{\underset{NO_2}{|}}{CH} - CO_2C_2H_5 \underset{\text{Oxydation}}{\overset{\text{salpetr. Säure}}{\rightleftharpoons}} C_3H_7 - \underset{\underset{NO}{|}}{CH} - CO_2C_2H_5.$$

In 2 g Propyl-nitro-essigsäure-äthylester (α-Nitro-valeriansäure-äthylester) werden unter guter Eiskühlung 2 Min. lang in mäßigem Strome die Gase eingeleitet, die sich beim Erhitzen von konzentrierter Salpetersäure mit arseniger Säure bilden. Die Flüssigkeit färbt sich hiebei dunkelgrün. Man läßt sie unter Eiskühlung etwa 1 Stunde stehen, und leitet dann wiederum ca. 5 Min. lang nitrose Gase ein, wobei sich ziemlich lebhafte Gasentwicklung bemerkbar macht; diese hört nach ca $1^1/_2$ Stunden auf und nunmehr wird die grüne Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Stickoxyde in den Vacuumexsikkator über Schwefelsäure gebracht. Das zurückbleibende Oel zeigt alle Eigenschaften, die auf Seite 23 für den Propyl-nitroso-essigester angegeben sind, namentlich zeigt er die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

I. 0,3212 g gaben 24,8 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm.
II. 0,2458 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 18° und 741 mm

berechnet für:	gefunden:
$C_7H_{13}O_3N$	
8,80% N	I. 8,78% N
	II. 8,93% N.

Die beiden bisher beschriebenen Bildungsweisen des Propyl-nitroso-essigesters, nämlich diejenige, aus dem Propyl-acet-essigester und dem Propyl-nitro-essigester haben das gemeinsame Merkmal, daß in beiden Fällen ein negativer Rest, nämlich die Acetyl- bzw. die Nitrogruppe durch die Nitrosogruppe verdrängt wird, und die Vermutung lag nahe, daß

sich in ganz analoger Weise Halogene durch die Nitrosogruppe ersetzen lassen, was eine sehr einfache Bildungsweise der Nitrosoester aus den Halogen-carbonsäureestern bedeuten würde. Ich habe deshalb verschiedene leicht zugängliche Bromfettsäureester wie z. B. den α-Brom-buttersäure-äthylester, den α-Brom-bernsteinsäure-äthylester der Einwirkung von nitrosen Gasen unterworfen; es vollzog sich die erwartete Reaktion nicht und die Ausgangsmaterialien konnten, auch bei der verschiedenartigsten Abänderung der Versuchsbedingungen, stets unverändert zurückgewonnen werden.

Anhang:

Ueber das Kaliumsalz der Butyl-nitro-essigsäure (α-Nitro-n-capronsäure) und über die α-Oximino-n-capronsäure.

Die unerwartete Bildung der α-Oximino-valeriansäure bei Einwirkung starker Kalilauge auf α-Nitro-valeriansäureester, wie sie auf Seite 30 beschrieben ist, ließ es wünschenswert erscheinen, noch einen Vertreter der von Schmidt und Widmann hergestellten Nitroso-fettsäureester in seinem Verhalten gegen starke Kalilauge zu prüfen. Ich wählte den leicht rein darzustellenden Butyl-nitro-essigsäure-äthylester (α-Nitro-n-capronsäure-äthylester).

Den Angaben von Schmidt und Widmann[1]) über die Gewinnung des Butyl-nitroso- und Butyl-nitro-essigesters ist nichts Neues hinzuzufügen: Nur mag bemerkt werden, daß in der eben zitierten Abhandlung für den Butyl-nitroso-essigsäure-äthylester (α-Nitroso-n-capronsäure-äthylester) der Brechungsindex zu $n_D^{18} = 1{,}6251$ angegeben ist. Meine Bestimmungen ergaben aber 1,4415.

Ich ließ die Kalilauge 1 : 1 unter denselben Versuchsbedingungen, wie sie beim Propyl-nitro-essigester geschildert sind, auf den Butyl-nitro-essigester einwirken, nur wurde statt mit fließendem Wasser mit Eis gekühlt. Das Kaliumsalz der α-Nitro-n-capronsäure scheidet sich in feinen Kristallen aus, die abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Wasser umkristallisiert werden. Ich erhielt so gelbe, glänzende Prismen, die beim Erhitzen verpuffen.

1) Ber. d. Deutsch. chem Ges. 42. 1897. (1909.)

Die Kaliumbestimmung wurde wie beim Kaliumsalz der Propyl-nitro-essigsäure ausgeführt:

berechnet für:	gefunden:
$C_4H_9 - CH(NO_2) - CO_2K$	
19,60 % K	19,87 % K

0,4128 g gaben 0,1840 g Kaliumsulfat.

Die Versuche, durch Zerlegung des Kaliumsalzes mit Mineralsäuren, die α-Nitro-n-capronsäure zu erhalten, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Das Filtrat von der Darstellung des Kaliumsalzes wurde mit Schwefelsäure übersättigt, wobei Gasentwicklung eintrat und die Flüssigkeit milchig trüb wurde. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Aether gesammelt. Die getrocknete Aetherlösung hinterließ beim Eindunsten ein gelbrotes Oel, das im Exsikkator alsbald zu einer hellgelben Masse erstarrte. Sie wurde durch Absaugen von Oel befreit und aus wenig Wasser umkristallisiert. Ich erhielt so die bis jetzt noch nicht bekannte α-Oximino-n-capronsäure.

0,2200 g gaben 0,4006 g CO_2 und 0,1520 g H_2O
0,2624 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei 24° und 743 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_6H_{11}O_3N$	
49,65% C	49,66 % C
7,59% H	7,73 % H
9,66% N	9,93 % N.

Die α-Oximino-capronsäure bildet weiße Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 132°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Ihre wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung rot, auf Zusatz von etwas Kupferacetatlösung grün. Die wäßrige Lösung der Säure wurde mit den Chlorid- oder Nitratlösungen der verschiedenen Metalle versetzt, dabei wurden weiße Niederschläge erhalten mit den Salzen von:

Barium, Stronthium, Kobalt, Nickel, Cadmium, Blei, Aluminium, Quecksilber, Silber. Von diesen Salzen der Oximino-capronsäure ist das Mercuro- und das Silbersalz am schwersten in Wasser löslich.

Ueber den Methyl-nitroso-essigsäure-äthylester (α-Nitroso-propionsäure-äthylester), insbesondere seine Darstellung aus dem Methyl-formyl-essigsäure-äthylester (α-Formyl-propionsäure-äthylester).

Wie im theoretischen Teil bereits hervorgehoben ist, hat die Gewinnung des Methyl-nitroso-essigesters, der zuerst von Schmidt und Widmann[1]) aus dem Methyl-acet-essigester dargestellt wurde, aus dem Formyl-essigester den Vorzug, daß man die Nitrosoverbindung reiner erhält als sie Schmidt und Widmann in Händen hatten. Deshalb konnte ich auch die Angaben von Schmidt und Widmann ergänzen und insbesondere die Umlagerung der flüssigen, blauen Nitroso- in die feste, weiße Isonitrosoverbindung exakt verfolgen.

Die Darstellung des Methyl-formyl-essigesters

erfolgte nach den Angaben von W. Wislicenus[2]) durch Kondensation von Propionsäureester mit Ameisensäureester mit Hilfe von Natriumäthylat in absolut ätherischer Lösung, und zwar verfuhr ich folgendermaßen: Zu 10 g zu Draht ausgepreßtem Natrium und 200 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Aether ließ ich langsam ein Gemisch von 44 g Propionsäureester und 33 g Ameisensäureester hinzufließen (einen geringen Ueberschuß von Ameisensäureester); allmählich setzt die Reaktion ein, die sich durch Wasserstoffentwicklung und Ausscheidung eines gelben Natriumsalzes bemerkbar macht. Durch Einstellen in Eiswasser sorgte ich dafür, daß die Temperatur nicht über 20° stieg. Nachdem aller Ester hinzugefügt war, ließ ich unter Eiskühlung 14 Stunden (über Nacht) stehen. Nach Ablauf dieser Zeit war alles metallische Natrium verschwunden und die Reaktionsmasse zu einem gelben Kristallbrei geworden. Das Natriumsalz wurde in Wasser aufgenommen, die wäßrige Lösung eben angesäuert und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether bei gelinder Wasserbadtemperatur abgedunstet und der Rohester mehrmals

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42. 498. (1909.)
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 20. 2934. (1887.)

fraktioniert. Der so erhaltene Ester zeigte bei gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 160—161°. Die durchschnittliche Ausbeute, die ich erzielte, betrug ca. 20 % der von der Theorie geforderten Menge.

Ueberführung des Methyl-formyl-essigesters in Methyl-nitroso-essigester.

Von den verschiedenen acylierten Essigestern und Bernsteinsäureestern, die bisher der Nitrosierung unterworfen wurden, ist der Methyl-formyl-essigester derjenige, bei dem die Nitrosierung am einfachsten und glattesten verläuft, d. h. man läuft hier am wenigsten Gefahr durch zu rasches oder zu langes Einleiten von Stickoxyden die entstehende Nitrosoverbindung wieder zu zerstören. Am besten ist es, folgende Vorschrift einzuhalten:

In 10 g des Methyl-formyl-essigesters, die sich in einem weiten, mit Eis gekühlten Reagiergläschen befinden, leitet man in langsamem Strome die Gase ein, die sich beim Erwärmen von konzentrierter Salpetersäure mit arseniger Säure bilden. Die Lösung wird allmählich tief blau und die Stickoxyde werden vollständig absorbiert. Schließlich schlägt die rein blaue Farbe in blaugrün um und gleichzeitig macht sich das Entweichen überschüssiger Stickoxyde bemerkbar. Das tritt gewöhnlich nach etwa 20 Min. ein. Nunmehr unterbricht man das Einleiten und überläßt die Flüssigkeit unter Eiskühlung eine Stunde sich selbst. Nach dieser Zeit ist die blaugrüne Flüssigkeit rein blau geworden. Da gleichzeitig die überschüssigen Stickoxyde aufgebraucht sind, leitet man zum zweiten Mal ca. 10 Min. lang Stickoxyde ein, bis wiederum die rein blaue Lösung grünblau geworden ist, überläßt die Flüssigkeit noch einmal unter Eiskühlung eine Stunde sich selbst und saugt dann schließlich, nachdem man die Flüssigkeit in ein kleines Kristallisierschälchen ausgegossen hat, die überschüssigen Stickoxyde im Vacuumexsikkator ab. Um die letzten Mengen von Ameisensäure, die sich durch ihren Geruch deutlich zu erkennen geben, zu entfernen, läßt man die Flüssigkeit noch etwa 6—10 Stunden im Vacuumexsikkator über festem Aetzkali stehen.

Auf diese Weise erhält man den Methyl-nitroso-essigester

in einer Ausbeute von ca. 95 %, da bei dem Absaugen im Vacuumexsikkator geringe Mengen von dem leicht flüchtigen Oele verloren gehen. Er ist, wie die Stickstoffbestimmung zeigt, vollkommen rein und bildet ein prachtvolles, sapphirblaues, leichtbewegliches, stechend riechendes Oel. Bei sehr niedriger Temperatur kann es zum Erstarren gebracht werden. Bringt man 1 ccm der frisch bereiteten Nitrosoverbindung in ein Gemisch von Schnee und Salpetersäure (— 28 bis — 30°), so nimmt im Verlauf weniger Minuten die Farbe des Esters an Intensität bedeutend zu; er wird tiefblau, aber er bleibt vollkommen flüssig. Taucht man den Ester in feste Kohlensäure (— 59°) oder in ein Gemisch von fester Kohlensäure mit Aether (ca. — 79°) so erstarrt er zu einer glasartigen, durchsichtigen, tiefblauen Masse, die beim Steigern der Temperatur rasch wieder flüssig wird. Kristallinisch kann er bei diesen Temperaturen nicht erhalten werden.

0,2137 g gaben 20,8 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_5H_9O_3N$	
10,69 % N	10,94 % N

Den Brechungsindex der so dargestellten Nitrosoverbindung fand ich zu

$$n\,\frac{18}{D} = 1{,}4295,$$

während Schmidt und Widmann für ihr Präparat

$$n\,\frac{18}{D} = 1{,}4209$$

angegeben haben. Das letztere ist wohl nicht so rein gewesen, als das von mir bereitete Präparat und enthielt wahrscheinlich Spuren von Essigsäure, die sich bei der Analyse nicht bemerkbar machten. Die größere Reinheit des von mir dargestellten Präparats bedingt es auch, daß dasselbe eine größere Haltbarkeit zeigte, als dies Schmidt und Widmann früher konstatierten. Ich konnte die Verbindung 2—3 Tage aufbewahren, ohne daß sich deren tiefblaue Farbe änderte. Bei längerem Stehen aber erleidet der Ester Polymerisation und schließlich Isomerisation zum α-Oximinopropionsäureester, wie durch kryoskopische Messungen nachgewiesen wurde. Die Umlagerung ist bei diesem reinen Präparat sehr deutlich daran zu erkennen, daß das blaue

Oel beim Stehen allmählich weiße Kristalle ausscheidet und schließlich, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht, zu einer festen, weißen Kristallmasse erstarrt. Derart augenfällig trat die Umlagerung bei dem früher aus Methyl-acetessigester bereiteten Präparat wegen seiner geringeren Reinheit nicht in die Erscheinung. Hier verwandelte sich das Präparat in ein schwach gelbes Oel, aus dem höchstens einige Kristalle des festen Oximinoesters auskristallisierten.

Umlagerung des Methyl-nitroso-essigesters beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie beim α-Nitroso-valeriansäureester läßt sich auch hier durch kryoskopische Messungen zeigen, daß der rein blaue, monomolekulare Ester beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur der dimolekularen Form zustrebt. Das Molekulargewicht steigt in den ersten Tagen beträchtlich: den doppelten Wert erreicht es indessen nicht, da die Isomerisation schon einsetzt, noch bevor die Polymerisation beendet ist. Beim Nitroso-valeriansäureester wurde diese Begründung angenommen, um zu erklären, warum bei den Molekulargewichtsbestimmungen nicht der Wert für die dimolekulare Form schließlich erhalten wird. Hier verdichtet sich die Annahme zum Beweis, da das Produkt der Isomerisation eine feste Substanz ist und deshalb leicht in reinem Zustand erhalten werden kann. Der Wert für die dimolekulare Form kann auch hier nicht vollständig erreicht werden, da von der entstehenden, festen, monomolekularen Isonitrosoverbindung, die sich zum großen Teil aus dem blauen Oel ausscheidet, immerhin geringe Mengen gelöst bleiben. Tatsächlich zeigte sich auch, daß der isolierte, gereinigte Isonitroso-propionsäureester beim Uebergießen mit frisch bereitetem, also monomolekularen, blauem Nitrosoester von demselben sogleich gelöst wird.

1. Bestimmung: sofort nach Darstellung des Esters, Farbe des Esters tief blau, Farbe der Lösung hellblau

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
38,53	0,2949	0,25°	150
38,53	0,5163	0,45°	146.

2. Bestimmung: 24 Stunden nach Darstellung des Esters, Farbe des Esters tiefblau, Farbe der Lösung hellblau

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
39,15	0,3467	0,20°	217
39,15	0,8706	0,50°	223.

3. Bestimmung: 2 Tage (48 Stunden) nach Darstellung des Esters, Farbe des Oeles tiefblau; im Oel, namentlich an der Oberfläche haben sich reichliche Mengen (0,25 g) α-Oximino-propionsäure-äthylester in Form langer, atlasglänzender Nadeln abgeschieden. Sie wurden abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und durch Schmelzpunkt (94—95°) und ihre Sublimierbarkeit bei Wasserbadtemperatur identifiziert. Vom Oel wurde eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht, die den nämlichen Wert wie die vom vorigen Tage ergab

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
37,94	0,2532	0,15°	218
37,94	0,5745	0,35°	212;

schon eine halbe Stunde, nachdem das Oel wieder in den Exsikkator gebracht worden war, hatten sich neue Mengen von α-Oximino-propionsäureester ausgeschieden, immer von der Oberfläche und den Seiten des Gefäßes aus.

4. Bestimmung: ausgeführt nach 3 Tagen; es haben sich neue Mengen (0,2 g) α-Oximino-propionsäureester ausgeschieden, die Farbe des Oels hat einen Stich ins grüne angenommen. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde von dem abgesaugten Oel ausgeführt und ergab den gleichen Wert wie an dem vorhergehenden Tag:

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
36,75	0,4972	0,3°	221
36,75	0,8869	0,55°	215.

5. Bestimmung: ausgeführt 4 Tage nach Darstellung des Esters; das Oel war grünblau geworden, die ausgeschiedene Menge α-Oximino-propionsäureester betrug 0,12 g; nach der Abtrennung der Kristalle wurde vom Oel eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht:

g Benzol	g Substanz	δ	Molekulargew.
39,40	0,2400	0,15°	199
39,40	0,8322	0,50°	207.

An den folgenden Tagen wurden noch weitere Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die Werte zwischen 195 und 209 ergaben (je vom Oel nach dem Abfiltrieren des neu ausgeschiedenen Esters ausgeführt). Man kann hieraus schließen, daß in den am siebenten Tage noch grünen Oele ein Gemisch von monomolekularem und dimolekularem Ester vorliegt.

Vom achten Tage an wurde der Ester (es waren noch 1,7324 g) vollständig sich selbst überlassen und die neu ausgeschiedenen Mengen von Oximinoester nicht mehr getrennt. Die Menge der Kristalle nahm stetig zu, das Oel war am 12. Tage nahezu verschwunden, der kleine noch vorhandene Rest war gelb geworden. Nach 20tägigem Stehen war der Ester vollkommen fest; durch Umkristallisieren aus Ligroin wurden die letzten, an den Kristallen haftenden Oelspuren entfernt; nach dem Trocknen hinterblieben 1,5 g Oximinoester vom Schmelzpunkt 94—95°. Die Umlagerung des Nitroso- in den Isonitrosoester ist demnach nahezu quantitativ.

Umlagerung des Nitroso-methyl-essigesters in den Isonitroso-methyl-essigester (α-Oximino-propionsäureester) durch Wasser, sowie durch Natriumbicarbonatlösung, durch Natronlauge und durch Benzol.

1. Schütteln des Esters mit Wasser.

Der aus dem Formyl-methyl-essigester frisch bereitete Nitroso-methyl-essigester erträgt kurzes Schütteln mit Wasser, ohne daß er hierbei eine wahrnehmbare Veränderung erfährt, und man kann deshalb sogar zur Entfernung von Ameisensäure den Ester kurze Zeit mit Wasser schütteln anstatt ihn wie auf Seite 38 beschrieben, lange Zeit im Vacuum über festem Kali stehen zu lassen. Folgender Versuch beweist das: 1 ccm des frisch bereiteten Nitroso-methyl-essigesters wurde dreimal mit je 2 ccm destilliertem Wasser 5 Sekunden lang kräftig durchgeschüttelt und nach jedesmaligem Schütteln sorgfältig vom Wasser getrennt; dann wurde der Ester durch ein trockenes Faltenfilterchen gegossen und ohne mit einem Trockenmittel behandelt zu werden in einen Vacuumexsikkator über Schwefelsäure

gebracht. Zu gleicher Zeit wurde von der gleichen, frisch bereiteten Esterprobe 1 ccm ohne mit Wasser behandelt worden zu sein in den gleichen Vacuumexsikkator gebracht. Die beiden Esterproben verhielten sich ganz gleich, genau wie die Probe, mit der die im vorhergehenden beschriebenen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt worden waren: Sie hielten sich beide 2 Tage als tiefblaue, stechend riechende Oele, am 3. Tag erst hatten sich in beiden reichliche Mengen (ca. 1/10 g) der Isonitrosoverbindung in Form langer, glänzender Nadeln ausgeschieden.

2. Umlagerung durch kurzes Schütteln mit destilliertem Wasser und nachfolgendes Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat.

Ganz anders gestaltet sich die Erscheinung, wenn man den Ester nach dem Schütteln mit destilliertem Wasser trocknet durch kurzes Schütteln mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Es wird alsdann die Umlagerung erheblich beschleunigt, wohl deshalb, weil das Natriumsulfat Spuren von alkalischen Verunreinigungen enthält[1]). Nachfolgender Versuch läßt dies erkennen: 8 ccm der aus Formyl-methylessigester frisch bereiteten Nitrosoverbindung wurden in einem kleinen Scheidetrichter 3 mal mit je 2 ccm Wasser 5 Sekunden lang kräftig durchgeschüttelt, nach jedesmaligem Durchschütteln sorgfältig vom Wasser getrennt, schließlich über frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet und in den Vacuumexsikkator über Schwefelsäure gebracht. Gleichzeitig wurde von derselben Esterprobe 1 ccm direkt nach dem Einleiten der Stickoxyde, also ohne vorheriges Waschen mit Wasser, in den gleichen Exsikkator gestellt. Der Versuch wurde abends um 5.30 h ausgeführt; um 6.30 h zeigten die beiden Esterproben keinerlei Unterschiede im Aussehen, sondern waren beide tiefblau gefärbte Oele. Am andern Morgen um 8 h war der nichtgewaschene Ester noch unverändert, also ein tiefblaues, stechend riechendes Oel, der gewaschene dagegen war zu einer mit wenig Oel durchsetzten, weißen

1) Daß Spuren alkalischer Verunreinigungen, wenn sie in dem zum Trocknen verwendeten Mittel enthalten sind, eine Reaktion erheblich beeinflussen können, wurde früher von Schmidt und Widmann beobachtet. Ber. 41. 1257. (1908.)

Kristallmasse erstarrt. Sie wurde durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Oel befreit und aus kochendem Ligroin umkristallisiert. Die so erhaltene Verbindung war in allen Eigenschaften identisch mit dem von Ebert[1]) beschriebenen α-Oximino-propionsäure-äthylester. Sie bildet lange, weiße, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 94—95°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und sublimiert schon bei Wasserbadtemperatur in feinen, perlmutterglänzenden, centimeterlangen Nadeln.

0,1109 g gaben 0,1883 g CO_2 und 0,0738 g H_2O
0,2105 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm

berechnet für:	gefunden:
$C_5H_9O_3N$	
45,80 % C	46,3% C
6,87 % H	7,24% H
10,69% N	11,0% N.

3. Längeres Stehenlassen des Esters unter Wasser.

Die Umlagerung des Nitroso- in den Isonitrosoester tritt am schönsten in die Erscheinung, wenn man ihn längere Zeit unter destilliertem Wasser stehen läßt; denn es wachsen dabei aus dem blauen Oel (Nitrosoverbindung) die weißen, spießförmigen Kristalle (Isonitrosoverbindung) förmlich in das Wasser hinein. 1 ccm des frisch bereiteten Nitrosomethyl-essigesters wurde in einem Reagenzglas mit 5 ccm destilliertem Wasser durchgeschüttelt und dann unter dem Wasser stehen gelassen. Nach einer halben Stunde lag der Ester noch als tiefblaues Oel am Boden des Reagenzglases, dann trat allmählich Grünfärbung ein, und nach etwa 1 Stunde begann die Ausscheidung fester Substanz. Nach 14 Stunden (über Nacht) war das Oel zu einer schwach grünlichen Kristalldruse erstarrt, derart, daß die einzelnen Kristalle centimeterweit in das Wasser hineinragten. Die Kristalle wurden abfiltriert, auf Ton getrocknet, und aus kochendem Ligroin umkristallisiert. Sie konnten wieder durch den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften als α-Oximinopropionsäureester identifiziert werden.

1) Ann d. Chem. 229. 62. (1885.)

4. Stehenlassen des Esters unter sehr verdünnter Essigsäure, sehr verdünnter Natronlauge, sehr verdünnter Natriumbicarbonatlösung.

Da die Vermutung bestand, daß die umlagernde Wirkung des Wassers vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß dasselbe Spuren von Alkali aus dem Glase aufnimmt, versuchte ich, ob ein Zusatz von Essigsäure, der also das aufgenommene Alkali hätte abstumpfen müssen, die Umlagerung durch Wasser verlangsamt, ein solcher von etwas Natronlauge oder Natriumbicarbonat die Umlagerung beschleunigt. Zu dem Zweck wurde von der frich bereiteten Nitrosoverbindung je ½ ccm versetzt mit

5 ccm reinem Wasser,
5 ccm Wasser und 3 Tropfen 10%iger Essigsäure,
5 ccm Wasser und 3 Tropfen Normalnatronlauge,
5 ccm Wasser und 3 Tropfen kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung.

Jede dieser Proben wurde in einem sorgfältig gereinigten Reagenzglas kurze Zeit durchgeschüttelt und dann mit gereinigten Korkstopfen verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Resultate dieses Versuchs lehren, daß tatsächlich die Säure die Umlagerung verlangsamt, aber nicht vollständig verhindert, der Zusatz von Natriumbicarbonatlösung beschleunigt die Umlagerung derart, daß man im Schütteln der Nitrosoverbindung mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung die beste Methode zu rascher und glatter Umlagerung in die Isonitrosoverbindung hat. Der Zusatz von Natronlauge läßt auf die Geschwindigkeit der Umlagerung, die dabei teilweise noch eintritt, keinen Schluß zu, weil dabei gleichzeitig Zersetzungsreaktionen eintreten.

5. Beschleunigung der Umlagerung in den bisher geschilderten Fällen durch Anwesenheit eines Kristalls der Isonitrosoverbindung.

Ueberraschend schnell vollzieht sich die Umlagerung auch dann, wenn man in das mit Wasser überschichtete blaue Oel einen Kristall der reinen Isonitrosoverbindung einsät. Schon nach wenigen Minuten macht sich alsdann

die Ausscheidung von weiteren Kristallen bemerkbar. Der eingesäte Kristall scheint hier geradezu fermentartig zu wirken; denn die eben angeführte Beschleunigung macht sich in derselben auffälligen Weise bemerkbar, wenn man die im vorhergehenden zusammengestellten Versuche mit der kleinen Abänderung wiederholt, daß die Nitrosoverbindung außer mit dem Lösungsmittel auch mit einem Kristall der Isonitrosoverbindung versetzt wird. In allen Fällen tritt schon nach wenigen Ninuten reichliche Abscheidung der Isonitrosoverbindung ein.

6. Umlagerung durch organische Lösungsmittel, wie z. B. Benzol.

Bei gewöhnlicher Temperatur werden Lösungen der Nitrosoverbindung in organischen Lösungsmitteln langsam, bei höherer Temperatur, wie zu erwarten stand, verhältnismäßig rasch isomerisiert. Eine zu den Molekulargewichtsbestimmungen verwandte Benzollösung der Nitrosoverbindung, die also ursprünglich nur den wahren Nitrosoester enthielt, wurde an einem vor direkter Belichtung geschützten Orte aufbewahrt. Schon am zweiten Tag war die Lösung nicht mehr blau, sondern hellgrün und nach vier Tagen war sie vollständig entfärbt. Jetzt wurde das Benzol im Vacuumexsikkator verdunstet, wobei eine weiße Kristallmasse zurückblieb, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin alle Eigenschaften des α-Oximino-propionsäure-äthylesters zeigte.

Erwärmt man die Benzollösung auf dem Wasserbad zum Sieden, so ist bei Anwendung von 1 g Nitrosoverbindung schon nach einer Stunde vollkommene Entfärbung eingetreten und beim Eindunsten der Lösung im Vacuumexsikkator hinterbleibt fast reine Isonitrosoverbindung.

Darstellung des Isonitroso-propionsäure-äthylesters aus dem Methyl-nitroso-essigsäure-äthylester.

Wenn es sich darum handelt, den Isonitrosoester aus dem Nitrosoester darzustellen, wählt man zur Umlagerung zweckmäßig sehr verdünnte Natriumbicarbonatlösung; man schüttelt mit ihr den Ester kurze Zeit durch und läßt dann stehen, bis das Oel vollkommen erstarrt ist. Die Kri-

stalle werden durch Filtrieren gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert (Siedepunkt 70 bis 80°); geht man hiebei von geringen Mengen der Nitrosoverbindung aus, so wird die Isonitrosoverbindung in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten; bei den nachfolgenden drei Versuchen wurden die angegebenen Mengen der Nitrosoverbindung mit 5 ccm Wasser und 3 Tropfen kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung kurz durchgeschüttelt und dann $1^1/_2$—2 Stunden sich selbst überlassen:

0,5023 g Methyl-nitroso-essigester gaben 0,4800 g Oximinoester
0,4955 „ „ „ 0,4788 „ „
0,5200 „ „ „ 0,4900 „ „

Diese Mengen entsprechen einer Ausbeute von 95—97 %. Wendet man größere Mengen der Nitrosoverbindung an, so muß diese mehrere Stunden mit der Natriumbicarbonatlösung in Berührung bleiben; demzufolge tritt außer Isomerisation auch Zersetzung ein, und die Ausbeute an Isonitrosoverbindung wird geringer. 4 g Nitrosoverbindung lieferten z. B. beim Stehen mit 20 ccm Wasser und 12 Tropfen kalt gesättigter Bicarbonatlösung 3 g Isonitrosoverbindung, was einer Ausbeute von 75 % entspricht.

Benzoylderivat des α-Oximino-propionsäure-äthylesters.

$$CH_3 - C(=NO(C_6H_5CO)) - CO_2C_2H_5$$

Zur näheren Charakterisierung des α-Oximino-propionsäureesters stellte ich das Benzoylderivat desselben nach der Methode von Schotten-Baumann dar.

1 g des Esters wurde in 25 ccm Aether gelöst, mit $^1/_2$ ccm Natronlauge versetzt und der Lösung unter kräftigem Schütteln 1,5 g (das $1^1/_2$fache der berechneten Menge) Benzoylchlorid zugefügt. Nach 2stündigem Schütteln war der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden. Die Aetherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und die zurückbleibende Kristallmasse aus wenig Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene Benzoylderivat des α-Oximino-propionsäureesters ist ein schweres, weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 52°.

0,1794 g Substanz gaben 0,3990 g CO_2 und 0,1050 g Wasser

berechnet für:	gefunden:
$C_{12}H_{13}O_4N$	
61,27 % C	61,37 % C
5,53 % H	5,62 % H.

Ueber Einwirkung von nitrosen Gasen auf den Formyl-phenyl-essigester.

Der für die nachstehenden Versuche verwendete Formyl-phenyl-essigester wurde nach den Angaben von W. Wislicenus[1]) durch Kondensation von Ameisensäureester mit Phenyl-essigester dargestellt.

Wie im theoretischen Teil dargelegt wurde, war es nicht möglich, den Nitroso-phenyl-essigester zu fassen, vielmehr führt die Einwirkung der salpetrigen Säure unter Verdrängung der Formyl- durch die Isonitrosogruppe und gleichzeitiger Nitrierung des Formyl-phenyl-essigesters zum Isonitroso-nitrophenyl-essigester. Uebrigens deuten die Erscheinungen, die beim Nitrosieren des Formyl-phenyl-essigesters auftreten, darauf hin, daß auch hier zunächst der Nitroso-phenyl-essigester entsteht, der dann weiterer Veränderung unterliegt.

Arbeitet man nämlich sehr vorsichtig und leitet ganz langsam die nitrosen Gase in den durch Kältemischung stark abgekühlten Formyl-phenyl-essigester, so tritt zunächst Blaufärbung, dann Grünfärbung (Nitrosoverbindung) unter mäßiger Gasentwicklung (Abspaltung der Formylgruppe) ein. Aber schon nach ganz kurzer Zeit wird die Gasentwicklung sehr lebhaft und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Leitet man aber die Gase in eine nur mit Eis gekühlte Probe des Esters, so tritt vom ersten Augenblick an lebhafte Gasentwicklung und Gelbfärbung ein und die eben erwähnte Blau- bzw. Grünfärbung ist überhaupt nicht zu bemerken.

Isonitroso-nitrophenyl-essigsäure-äthylester.

$$\begin{array}{l} HON = C - CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad C_6H_4(NO_2). \end{array}$$

Die Ueberführung des Formyl-phenyl-essigesters in den Isonitroso-nitro-phenyl-essigester mit Hilfe von nitrosen Gasen

1) Ann. d. Chem. 291, 164. (1896.)

ist eine umständliche und langwierige Operation, die von mannigfachen Nebenreaktionen begleitet ist, so daß die Ausbeute an der Isonitrosoverbindung eine recht geringe wird. Aus diesem Grunde konnte ich eine eingehende Untersuchung derselben nicht durchführen. Man leitet in den mit Eis gekühlten Formyl-phenyl-essigester, von dem nicht mehr als 2 ccm auf einmal verarbeitet werden können, solange nitrose Gase, bis dieselben nicht mehr in Reaktion treten, sondern in rotbraunen Schlieren zu Boden sinken. Es ist aber nicht möglich, die hiefür erforderliche Menge Stickoxyde auf einmal einzuleiten, vielmehr wird schon nach 2 Min. langem Einleiten die Gasentwicklung in der gelben Flüssigkeit so heftig, daß eine Unterbrechung notwendig wird. Man leitet demzufolge 4—5 mal je 2 Min. lang Stickoxyde ein und läßt nach jedesmaligem Einleiten etwa 1—2 Stunden in Eis stehen. Schließlich liegt ein dickflüssiges, rotgelbes Oel vor, das bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Kristallbrei erstarrt. Man trennt durch Absaugen Kristalle und Oel und erhält aus letzterem durch nochmaliges ähnliches Behandeln mit Stickoxyden, wie es eben beschrieben wurde, eine weitere, geringe Menge der festen Verbindung. Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus Alkohol; auf diese Weise wird der Isonitroso-nitrophenyl-essigester in feinen, weißen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Er schmilzt bei 179°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt höchstens 1—2 Prozent.

0,2184 g Substanz gaben 22,4 ccm Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck,

0,1740 g Substanz gaben 0,3226 g CO_2 und 0,676 g H_2O

berechnet für:	gefunden:
$C_{10}H_{10}O_5N_2$	
50,42% C	50,56% C
4,20% H	4,34% H
11,60% N	11,81% N

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Benzol und heißem Alkohol. Sie löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und stimmt darin mit anderen bekannten Oximinoverbindungen überein. Die verdünnte, wäßrige Lösung gibt mit Quecksilber- und Silberlösung weiße Niederschläge der betreffenden Salze. Mit Eisenchloridlösung färbt sie sich

schmutzig grün. Diese Reaktionen stützen die Annahme, daß die Verbindung eine Isonitrosogruppe enthält. Letztere konnte auch mit Benzoylchlorid nachgewiesen werden. Die Anwesenheit der Nitrogruppe leitete ich lediglich aus den Resultaten der Elementaranalyse ab, für den Nachweis derselben durch Reduktion zur Aminogruppe usw. fehlte es leider an Substanz.

Benzoylderivat des Isonitroso-nitrophenyl-essigesters.

0,3 g des Esters wurden in etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge unter Kühlung mit fließendem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Benzoylchlorid in geringem Ueberschuß geschüttelt. Hiebei scheidet sich das Benzoylderivat als weißer Niederschlag aus. Es wird nach dem Filtrieren auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält es so in Gestalt kleiner, weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 145^0.

0,2403 g Substanz gaben 18,2 ccm Stickgas bei 20^0 und 742 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_{17}H_{14}O_6N_2$	
8,18 %	8,61 %.

Durch Schütteln der alkalischen Lösung des Isonitrosonitrophenyl-essigesters mit Dimethylsulfat wurde eine Verbindung erhalten, die aus Wasser in weißen Nadeln kristallisiert und bei 150^0 schmilzt, höchst wahrscheinlich liegt hier der Methyläther von folgender Formel vor:

$$\begin{array}{l}(CH_3)ON = C - CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; C_6H_4(NO_2).\end{array}$$

Doch reichte die Menge für eine Elementaranalyse nicht aus.

Versuche zur Nitrosierung des Diacetessigesters.

Der für die nachfolgenden Versuche benützte Diacetessigester wurde dargestellt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium-acetessigester in absolut ätherischer Lösung und durch Ueberführung in das Kupfersalz gereinigt[1]).

1) Claisen, Ann. d. Chem. 277. 162. (1894.)

Das so erhaltene Präparat zeigte nach mehrmaligem Destillieren den Siedepunkt 108–111° bei 20 mm und war vollkommen farblos.

Es war nicht möglich, bei Einwirkung von nitrosen Gasen auf denselben ein einheitliches Produkt zu fassen, und es scheint, daß hier keine Nitrosierung eintritt, also keine Acetylgruppe durch die Gruppe —NO verdrängt wird.

Von den zahlreichen Versuchen führe ich folgende an: Leitet man in den Diacetessigester 5 Sekunden lang unter Eiskühlung nitrose Gase ein, die man durch Erhitzen von arseniger Säure mit Salpetersäure erhält, so macht sich sofort schwache Gasentwicklung und Grünfärbung bemerkbar. Nachdem das Einleiten eine halbe Stunde lang fortgesetzt war, zeigte die Flüssigkeit noch immer grüne Farbe. Sie wurde unter Eiskühlung sich selbst überlassen und war nach 2 Stunden rein gelb geworden. Daß hier keine wahre Nitrosoverbindung vorlag, konnte schon aus der Farbe der Flüssigkeit geschlossen werden, ebensowenig lag eine Nitro- oder Isonitrosoverbindung vor, denn die Stickstoffbestimmung in dem von überschüssigen Stickoxyden befreiten und mit Wasser gewaschenen Oel ergab einen viel zu niedrigen Gehalt an Stickstoff.

0,2533 g Substanz gaben 6,8 ccm Stickstoff bei 20° und 739 mm Druck

berechnet für:		gefunden:
$C_6H_9O_4N$	od. $C_6H_9O_5N$	
8,80% N	8,00% N	3,02%.

Bei einem zweiten Versuch wurden 10 ccm Diacet-essigester unter Eiskühlung immer nur kurze Zeit mit Stickoxyden behandelt, und dann wiederum sich selbst überlassen, und zwar setzte ich das solange fort, bis keine Stickoxyde mehr absorbiert wurden. Der farblose Ester wurde zunächst grün, dann gelb, schließlich braun und nahm einen heftig stechenden Geruch an. Erst nach 4tägiger Behandlung in der angegebenen Weise trat bei weiterem Einleiten von Stickoxyden keinerlei Gasentwicklung mehr ein. Die braune Flüssigkeit wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, und die Aetherlösung nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat einge-

dunstet. Das zurückbleibende Oel wurde der fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen, ohne daß es gelang, eine einheitliche Fraktion zu fassen.

Einwirkung von nitrosen Gasen auf den Monobenzoyl- und den Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt ist, konnte bei der Wechselwirkung zwischen nitrosen Gasen und Monobenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester isoliert werden:

1. Isonitroso-bernsteinsäure-diäthylester,
2. Isonitroso-bernsteinsäure-monoäthylester,

sowie, was besonders hervorgehoben sei, als Spaltungsprodukt stets Benzoesäure. Es ist sehr erwünscht, daß hier der ursprünglich am Bernsteinsäureester haftende Acylrest, der durch die Nitrosogruppe verdrängt wird, in Gestalt der betreffenden Säure, der Benzoesäure, gefaßt werden kann, da in den vorher geschilderten Fällen das nicht möglich war. Des weiteren muß hervorgehoben werden, daß die Abspaltung des schweren Benzoylrestes weit langsamer vor sich geht, als die der leichten Acetyl- bzw. Formylgruppe. Denn bei wenigen ccm des Mono-benzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters ist die vollkommene Abspaltung der Benzoesäure erst nach 8—10tägiger Behandlung erreicht, was nachfolgende Versuchsreihe ersehen läßt.

1. In 8 ccm des Mono-benzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters wurden unter Kühlung mit Eis eine Stunde lang nitrose Gase (aus arseniger Säure und Salpetersäure bereitet) eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich dabei allmählich gelbgrün und wurde unter Eiskühlung über Nacht (16 Stunden) sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war sie blaugrün geworden und schon diese Farbe deutete an, daß die Flüssigkeit tatsächlich wahre Nitrosoverbindung enthielt. Die noch vorhandenen Stickoxyde wurden in der üblichen Weise durch Absaugen im Vacuumexsikkator entfernt und im zurückbleibenden, blaugrünen Oel, das die Liebermannsche Nitrosoreaktion gab, der Stickstoff quantitativ bestimmt.

0,1556 g Substanz gaben 3,2 ccm Stickstoff bei 20° und 740 mm Druck.

Das entspricht einem Stickstoffgehalt von 2,33 %, während der Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester 6,89 % Stickstoff enthält.

Es war also klar, daß das vorliegende Produkt nur zu geringem Teil die erwartete Nitrosoverbindung enthalten konnte, zum größeren Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial bestand und wohl auch Benzoesäure enthielt. Demnach schien es geraten, die Behandlung mit Stickoxyden fortzusetzen und das Fortschreiten der Reaktion durch Bestimmung des Stickstoffgehalts des jeweils vorliegenden Produkts zu kontrollieren. Diese Kontrolle war zwar mühsam, führte aber, wie die nachfolgende Schilderung deutlich zeigt, zum gewünschten Ziel.

2. In das nach 1. erhaltene, blaugrüne Oel wurden nach Beendigung der eben geschilderten Stickstoffbestimmung noch einmal eine Viertelstunde lang nitrose Gase eingeleitet, die Flüssigkeit blieb dann wiederum über Nacht unter Eiskühlung stehen. Am nächsten Morgen hatte sich eine reichliche Menge Benzoesäure ausgeschieden, die abfiltriert, aus Wasser umkristallisiert und durch ihren Schmelzpunkt von 120° charakterisiert wurde. Das von der Benzoesäure abgesaugte, blaugrüne Oel enthielt auch von derselben gelöst, wurde deshalb in Aether aufgenommen, mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, bis diese eben eine Gelbfärbung zeigte. Nach dem Trocknen der Aetherlösung über frisch geglühtem Natriumsulfat wurde der Aether durch Absaugen im Vacuum entfernt. Das zurückbleibende, nunmehr gelbe Oel wies noch immer den charakteristischen Geruch des Benzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters auf und enthielt auch noch keineswegs die Menge Stickstoff, die die Nitrosoverbindung fordert:

0,1634 g Substanz gaben 5,1 ccm Stickstoff bei 20° und 739 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_8H_{13}O_5N$	
6,89%	3,53%.

3. An den zwei folgenden Tagen wurde der Ester in der Weise behandelt, daß jeweils am Abend bis zur vollständigen

Sättigung Stickoxyde eingeleitet wurden, dann blieb die mit den Stickoxyden gesättigte Flüssigkeit über Nacht unter Eiskühlung stehen. Das gelbe Oel wurde während des Einleitens zu einer tiefgrünen Flüssigkeit, am Morgen war es stets durchsetzt von Kristallen von Benzoesäure. Sie wurden in gleicher Weise wie nach 2. durch Absaugen des Oeles und Schütteln mit Bicarbonatlösung entfernt. In dem vom Aether befreiten, gelben Oel wurde wiederum der Stickstoff quantitativ bestimmt. Es ergaben nach 3tägiger Behandlung mit Stickoxyden:

0,2356 g Substanz 8,4 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_8H_{13}O_5N$	
6,89 %	4,08 %.

Nach 4tägiger Behandlung:

0,2198 g Substanz gaben 9 ccm Stickgas bei 19° und 740 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_8H_{13}O_5N$	
6,89 %	4,66 %.

4. Am nächsten, 5. Tag, wurde der Ester wiederum mit Stickoxyden behandelt und es traten dieselben Erscheinungen wie an den vorhergehenden Tagen auf, aber nach dem Entfernen der Benzoesäure in der angeführten Weise und dem Abdunsten des Aethers schieden sich aus dem zurückbleibenden gelben Oel weißliche Kristalle aus. Sie wurden durch Absaugen vom Oel getrennt, auf Ton getrocknet, mit Aether gewaschen und erwiesen sich als Oximino-bernsteinsäure-monoäthylester vom Zersetzungspunkt 110 bis 111°. Mit Chlorbarium wurde aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung des Esters das von Ebert[1]) erhaltene, charakteristische, basische Bariumsalz erhalten. Ebenso konnte die von Ebert und Cramer[2]) erwähnte Spaltung in α-Oximino-propionsäure-äthylester und Kohlendioxyd mit der geringen Menge der erhaltenen Substanz durchgeführt werden: zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt,

1) Ann. d. Chem. 229. 45. (1885.)

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24. 1198. (1891.)

zersetzte sie sich unter Gasentwicklung und es sublimierten an das obere Uhrglas die charakteristischen Nädelchen von α-Oximino-propionsäure-äthylester. In dem vom Oximino-propionsäureester abgesaugten, gelben Oel wurde wiederum der Stickstoff quantitativ bestimmt.

0,1849 g gaben 8,3 ccm Stickstoff bei 20° und 738 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_8H_{13}O_5N$	
6,89 %	5,08 %.

5. Am 6. und 7. Tage wurde der Ester wiederum mit Stickoxyden gesättigt und es konnten alsdann nach dem Stehen über Nacht wiederum geringe Mengen Benzoesäure und Oximino-bernsteinsäure-monoäthylester isoliert werden. Jetzt fiel vor allem auch auf, daß das gelbe Oel den Geruch nach Benzoyl-bernsteinsäure-diäthylester verloren hatte. Stickstoffbestimmungen wurden an diesen Tagen nicht ausgeführt, da bei der andauernden Ausscheidung von Benzoesäure nicht angenommen werden konnte, daß die Reaktion zu Ende sei.

6. Am 8. Tage war keine Benzoesäure mehr ausgeschieden. Das gelbe Oel hatte auch nicht mehr den Geruch nach Benzoyl-bernsteinsäure-diäthylester, sondern wies einen stechenden Geruch auf, es färbte Eisenchloridlösung schmutzig violett, und wies einen Brechungsindex auf, der demjenigen des Isonitroso-bernsteinsäure-diäthylesters, den ich in Kapitel 1 beschrieb, entspricht.

Brechungsindex des aus Benzoyl-bernsteinsäure-diäthylester erhaltenen Isonitroso-bernsteinsäure-diäthylesters:

$$n_D^{18} = 1{,}3742$$

Brechungsindex des aus Acet-bernsteinsäure-diäthylester erhaltenen Isonitroso-bernsteinsäure-diäthylesters:

$$n_D^{18} = 1{,}3765$$

Auch der Stickstoffgehalt des gelben Oeles war nunmehr nach 8tägiger Behandlung mit Stickoxyden derjenige, wie er vom Oximino-bernsteinsäure-diäthylester gefordert wird

0,2700 g Substanz gaben 16,5 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_8H_{13}O_5N$	
6,89 %	6,92 %.

7. Die zum Reinigen des eben behandelten Präparats verwendete Bicarbonatlösung schied beim Ansäuern noch ganz geringe Mengen Benzoesäure aus und damit war bewiesen, daß sich auch am 8. Tag noch etwas Benzoesäure abgespalten hatte. Deshalb wurde der Ester noch einmal am Ende des 8. Tages der Behandlung mit Stickoxyden unterworfen und nach dem Reinigen wiederum der Brechungsindex und der Stickstoffgehalt bestimmt. Die nunmehr erhaltenen Resultate stimmten nahezu überein mit den unter 6. angeführten:

0,2173 g Substanz gaben 13,4 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_8H_{13}O_5N$	
6,89 %	7,09 %.

Das Anwachsen des Stickstoffs bei 8tägiger Behandlung des Monobenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters mit nitrosen Gasen sei der Uebersicht halber noch einmal im nachfolgenden zusammengestellt:

Die Reaktionsprodukte enthielten:

nach dem 1. Tag 2,33 % N
2. „ 3,53 % N
3. „ 4,08 % N
4. „ 4,66 % N
5. „ 5,08 % N
6. „ 6,92 % N
7. „ 7,09 % N

Diese Zahlen beweisen am besten, daß die Verdrängung des Benzoylrestes durch die Nitrosogruppe nur ganz allmählich vor sich geht und weit längere Zeit beansprucht als die der Acetyl- oder Formylgruppe.

Einwirkung von nitrosen Gasen auf Dibenzoyl-bernstein-säure-diäthylester.

Auch hierbei wird Benzoesäure abgespalten, es gelingt aber nicht, die entsprechende Nitrosoverbindung zu fassen. Ich führte den Versuch zunächst derart aus, daß ich über den festen, in dünner Schicht ausgebreiteten Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester unter Eiskühlung mehrere Stunden lang einen Strom von Stickoxyden führte. Dabei erfolgte gar keine Einwirkung.

Bei einem anderen Versuch wurde die Substanz in ein mit Kältemischung gekühltes Reagierglas gegeben, und so salpetrige Säure eingeleitet. Bei der niederen Temperatur verflüssigten sich die Stickoxyde, so daß nach einer Stunde die feste Substanz vollkommen verschwunden war, und an ihre Stelle trat eine blaugrüne Flüssigkeit. Nach zweistündigem Stehen in Kältemischung wurde die grüne Flüssigkeit langsam auf 20° erwärmt. Dabei verflüchtigten sich die Stickoxyde und es blieb eine gelbe, halbfeste Masse zurück.

Aus ihr konnte keine Nitroso- oder Isonitrosoverbindung isoliert werden, und ich mußte mich begnügen, nachzuweisen, daß sie Benzoesäure enthielt. Zu dem Zweck wurde sie nach dem Waschen mit Wasser und Abfiltrieren auf Ton getrocknet und zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbad erwärmt. Die Benzoesäure sublimierte hierbei in feinen, weißen Nadeln aus der Masse heraus und zeigte einen Schmelzpunkt von 120—121°.

Einwirkung von nitrosen Gasen auf Methyl-benzoyl-essigester.

Den für diese Untersuchungen nötigen Ester bereitete ich nach der Vorschrift von Perkin und Calman[1]). Die Einwirkung von nitrosen Gasen auf denselben verläuft bei vorsichtiger Behandlung in ganz analoger Weise, wie sie beim Monobenzoyl-bernsteinsäureester geschildert wurde. Bei mehrtägiger Einwirkung von nitrosen Gasen findet vollkommene Abspaltung des Benzoylrestes statt, der in Form von Benzoesäure nahezu quantitativ erhalten wird.

1) Perkin und Calman, Journ. chem. Soc. 49. 169. (1886.)

Außer dem α-Oximino-propionsäureester lassen sich auch geringe Mengen α-Oximino-propionsäure isolieren.

In 8 g des mit Eis gekühlten Benzoyl-methyl-essigesters wurden in langsamem Strome nitrose Gase eingeleitet bis zur vollständigen Sättigung, was etwa ½ Stunde erforderte; dabei färbte sich der Ester dunkelgrün; über Nacht unter sorgfältiger Eiskühlung sich selbst überlassen, wurde er blaugrün und bildete nach dem Absaugen der überschüssigen Stickoxyde ein rein blaues Oel, das noch den angenehmen Geruch des Ausgangsmaterials besaß und sehr viel Benzoesäure gelöst enthielt; sie schied sich aus, als das blaue Oel in Kältemischung gebracht wurde; nach dem Absaugen derselben wurde das blaue Oel aufs neue mit Stickoxyden gesättigt, worauf sich über Nacht neue Mengen von Benzoesäure ausschieden, die wieder durch Absaugen entfernt wurden. Diese Behandlung des Esters wurde 13 Tage lang fortgesetzt; langsames Einleiten und sorgfältige Eiskühlung nicht nur während des Einleitens, sondern namentlich auch solange der Ester, mit Stickoxyden gesättigt, aufbewahrt wird, sind unbedingt erforderlich, da sonst Zersetzungsreaktionen eintreten, bei denen u. a. Oxalsäure resultiert.

Während dieser Zeit wurde der Ester allmählich grün, schließlich gelb. Am 11. Tage hatten sich nur noch minimale Mengen einer festen Substanz abgeschieden; diese wurden nach dem Absaugen als α-Oximino-propionsäure [1]) identifiziert; sie zersetzen sich vollständig bei 177°. Das gelbe Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende Oel erwies sich durch seinen Stickstoffgehalt als α-Oximino-propionsäure-äthylester.

0,2138 g gaben 23,4 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck

berechnet für:	gefunden:
$C_5H_9O_3N$	
10,69 % N	10,88 % N.

Aus dem gelben Oel scheiden sich beim Stehen geringe Mengen des festen α-Oximino-propionsäureesters aus vom Schmelzpunkt 95°, wie ihn Ebert (a. a. O.) angibt.

1) Ebert, Ann. d. Chem. 229. 63. (1885.)

Die Menge der Benzoesäure, die in der oben angegebenen Weise gesammelt, durch Auflösen in Natriumbicarbonatlösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurde, betrug 4,4 g, während aus 8 g Benzoyl-methyl-essigester 4,7 g Benzoesäure abgespalten werden sollen.

Versuche, die vorstehend beschriebenen Nitrosoverbindungen zu chemischen Umsetzungen zu verwenden.

In erster Linie versuchte ich die Reduktion der vorstehend beschriebenen Nitrosofettsäureester zu den entsprechenden Aminofettsäureestern glatter zu gestalten, als sie nach früheren Versuchen von Schmidt und Widmann möglich war. Die diesbezüglichen Bemühungen waren leider ohne Erfolg. Die genannten Autoren verwendeten als Reduktionsmittel Zink und Essigsäure, sowie Natriumamalgam und erhielten stets nur sehr geringe Ausbeute an Aminoverbindung.

Ich stellte Versuche an, die Nitrosoverbindung zu reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure (s. Seite 31 ff.), mit schwefliger Säure, mit Schwefelwasserstoff und mit Phenylhydrazin; in keinem Fall ergaben sich Resultate, die günstiger sind, als die von Schmidt und Widmann früher mitgeteilten. Ich verzichte deshalb darauf, alle diesbezüglichen Versuche anzuführen und greife nur einige heraus.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aethyl-nitroso-essigester.

Schwefelwasserstoff bewirkt eine tiefgreifende Zersetzung des Esters unter Abspaltung der Nitrosogruppe; es gelingt nicht einmal geringe Mengen des Amino-buttersäure-äthylesters zu isolieren, während bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure dies der Fall war.

6½ ccm des frisch bereiteten Aethyl-nitroso-essigesters wurden in einem Reagenzglas in Eis eingebettet; nachdem die Temperatur auf 0° gesunken war, wurde ein langsamer, getrockneter Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach

etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde begann feine Schwefelausscheidung, während das Oel rein blau blieb. Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels nahm rasch zu, während das Oel ganz allmählich grün und dann nahezu farblos wurde. Aber schon nach 1 Stunde, solange das Oel noch rein blau war, begann eine schwache Gasentwicklung, die immer lebhafter wurde. Nach $3^3/_4$ Stunden war der Ester farblos. Durch Absaugen im Vacuumexsikkator wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt. Nachdem das Oel vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert worden war, wurde es in Aether aufgenommen, die Aetherlösung über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur das Oel bei 15 bis 20 mm im Vacuum fraktioniert.

Zwischen 60 und 70° (dem Siedepunkt des erwarteten Amino-buttersäure-äthylesters) gingen ein paar Tropfen über, die aber keine Spur Aminoester enthielten. Sie reagierten stark sauer und gaben weder mit rauchender Salzsäure noch mit gesättigter Pikrinsäurelösung ein Salz.

Zwischen 70 und 100° gingen wieder ein paar Tropfen eines sauer reagierenden, stechend riechenden Oeles über. Zwischen 100 und 130° gingen etwa 2—3 ccm über, der Rest zersetzte sich unter lebhafter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Die zwischen 100 und 130° übergehenden Teile wurden nochmals fraktioniert, doch konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Daß aus dem größten Teil der Nitrosoverbindung die stickstoffhaltige Gruppe abgespalten wurde, ging aus einer Stickstoffbestimmung dieses Teiles des Reaktionsproduktes hervor; es enthielt nur noch 3% Stickstoff, während die angewandte Nitrosoverbindung 10% enthielt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitroso-essigsäure-äthylester.

Wie R. Clauser nachgewiesen hat, wirkt Phenylhydrazin auf Nitrosoverbindungen reduzierend ein, indem es dabei in Wasserstoff, Stickstoff und Benzol zerfällt:

$$C_6H_5NH - NH_2 \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + H_2$$

und Clauser gründet auf die Messung des sich entwickeln-

den Stickstoffs eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe. Uebrigens ist das Phenylhydrazin auch in zahlreichen anderen Fällen als Reduktionsmittel benützt worden. Für den vorliegenden Fall schien es besonders geeignet, da die Lösung bei Durchführung der Reaktion weder sauer, noch alkalisch wird und auch Erwärmen nicht notwendig ist.

Tatsächlich reagiert das Phenylhydrazin z. B. mit dem Aethyl-nitroso-essigester, sowohl ohne Verdünnungsmittel, als auch in benzolischer Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Es war jedoch nicht möglich, hiebei ein einheitliches Reaktionsprodukt zu fassen.

Daß es nicht gelingt, mittelst Phenylhydrazin den Aethyl-nitroso-essigester bis zum α-Amino-buttersäureester zu reduzieren, ging schon daraus hervor, daß bei Anwendung von 2 Mol Hydrazin auf 1 Mol Ester 1 Mol Hydrazin in Form seines Chlorhydrats wieder zurückgenommen werden konnte, während doch bei vollständiger Reduktion 1 Mol Ester 2 Mol Phenylhydrazin verbrauchen würde.

Der Versuch wurde in folgender Weise durchgeführt:

7 g frisch bereiteter α-Nitroso-buttersäureester wurden auf — 10° abgekühlt und dann allmählich mit 2 Mol Phenylhydrazin (10,4 g) versetzt. Es beginnt sofort eine lebhafte Gasentwicklung, der Ester wird allmählich grün, dann tief rot und dickflüssig, während die Gasentwicklung sehr lebhaft wird. Allmählich wurde die Temperatur auf 15° gesteigert und die lebhaft aufschäumende Reaktionsmasse über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurde das syrupartige, rote Oel mit rauchender Salzsäure verrieben, ein großer Teil des Oeles bildete ein festes, zunächst rotbraunes Chlorhydrat, während ein anderer Teil mit schwarzroter Farbe in Lösung ging. Das Chlorhydrat wurde nach dem Absaugen mit rauchender Salzsäure gewaschen, wobei es fast weiß wurde. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser wurde es durch seinen Schmelzpunkt und sein Verhalten gegen Alkali als Phenylhydrazin-chlorhydrat identifiziert. Seine Menge (6,7 g) entsprach einem Mol des angewandten Hydrazins, also war auf 1 Mol Nitrosoverbindung 1 Mol Phenylhydrazin verbraucht worden.

Da nach dem vorhergehenden immerhin 1 Mol Phenyl-

hydrazin unter lebhafter Gasentwicklung auf den Nitrosoester einwirkt, wurde der Versuch so ausgeführt, daß 1 Mol. Ester mit 1 Mol. Phenylhydrazin versetzt wurde, sowohl ohne Verdünnungsmittel als auch je 2 g Phenylhydrazin mit 1 ccm Benzol verdünnt. In beiden Fällen konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt isoliert werden. Denn das zunächst entstehende, dickflüssige Oel lieferte sowohl beim Verreiben mit konzentrierter Salzsäure als beim Versuch einer Destillation nur Zersetzungsprodukte, im ersten Fall neben wenig salzsaurem Phenylhydrazin und Chlorammonium eine grüne, widerlich riechende Schmiere, im zweiten Fall ein dunkelrotes, dickflüssiges Oel, neben minimalen Mengen von Ammoniumnitrit.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf α-Nitroso-buttersäure-äthylester:

Wie Busch[1]) nachgewiesen hat, reagieren Organomagnesiumjodide auf Isonitrosoverbindungen entsprechend der Gleichung:

$$R-CH=NOH \longrightarrow R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-N\begin{matrix}MgJ\\ \diagdown\\ \diagup\\ R'\end{matrix} + Mg(OH)J;$$

$$R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-N\begin{matrix}MgJ\\ \diagdown\\ \diagup\\ R'\end{matrix} + H_2O = R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-NHR' + Mg(OH)J.$$

Da die Nitrosocarbonsäureester sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in die Isonitrosoverbindungen umlagern, schien es von Interesse, zu prüfen, ob sich beim Erwärmen von Organomagnesiumhaloiden ein Reaktionsprodukt fassen ließe. Auch die Carbäthoxylgruppe gibt zur Bildung eines solchen Veranlassung. Allerdings tritt beim Zusammenbringen der ätherischen Lösung von α-Nitroso-buttersäureester mit der ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid Reaktion ein; das Reaktionsprodukt hat aber so wenig angenehme Eigenschaften, daß auf seine weitere Verarbeitung verzichtet werden mußte.

Der Versuch wurde in folgender Weise durchgeführt:

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40. 2096. (1907.)

Zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid, bereitet aus 10 g Methyljodid und 0,82 g Magnesium wurde die absolut ätherische Lösung von 5 g α-Nitroso-buttersäureester allmählich hinzugefügt. Der Ester war vorher in folgender Weise gereinigt worden: Nach dem Absaugen der überschüssigen Stickoxyde wurde er mit 25 ccm Wasser durchgeschüttelt, dann in 25 ccm Aether aufgenommen und die noch immer rein blaue ätherische Lösung noch 5 mal mit 30 ccm Wasser tüchtig durchgeschüttelt. Dann wurde sie über frisch geglühtem Natriumsulfat scharf getrocknet. Die Lösung wurde dadurch etwas grünblau. Die so getrocknete Lösung wurde zu der Organomagnesiumlösung sehr langsam hinzugefügt. Sofort trat Entfärbung des Esters und Abscheidung eines schweren tiefroten Oeles unter lebhaftem Aufsieden des Aethers ein. Nachdem die gesamte Esterlösung im Verlauf einer Viertelstunde zugefügt war, wurde das Gemisch noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann über Nacht sich selbst überlassen. Am Morgen war das tiefrote Oel zu einer halbfesten Masse erstarrt. Unter Eiskühlung wurde das Gemisch angesäuert, wobei die Temperatur nur um 3—5° stieg. Das Oel ging mit roter Farbe in Lösung, der feste Körper verschwand.

Nach dem Abtrennen der ätherischen Schicht wurde die wässerige Lösung noch 3 mal ausgeäthert, die gesamten Aetherauszüge mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Wasserbad eingeengt. Nachdem die letzten Mengen des Aethers im Vacuum abgesaugt waren, hinterblieb ein rotgelbes, gewürzig riechendes Oel. Es war jedoch nicht zum Kristallisieren zu bringen und ließ sich auch nicht unzersetzt destillieren; bei einer Temperatur von 100° und 12 mm Druck zersetzte es sich unter Wasserabspaltung. Ein ganz analoges Resultat wurde bei Verwendung des Methyl-nitroso-essigesters erhalten.